

Thèse

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Par

GILBERT

ANTONETTI

ÉTUDE DES COMPLEXES DU CADMIUM AVEC DES LIGANDS MONO- ET
MULTIDENTATES

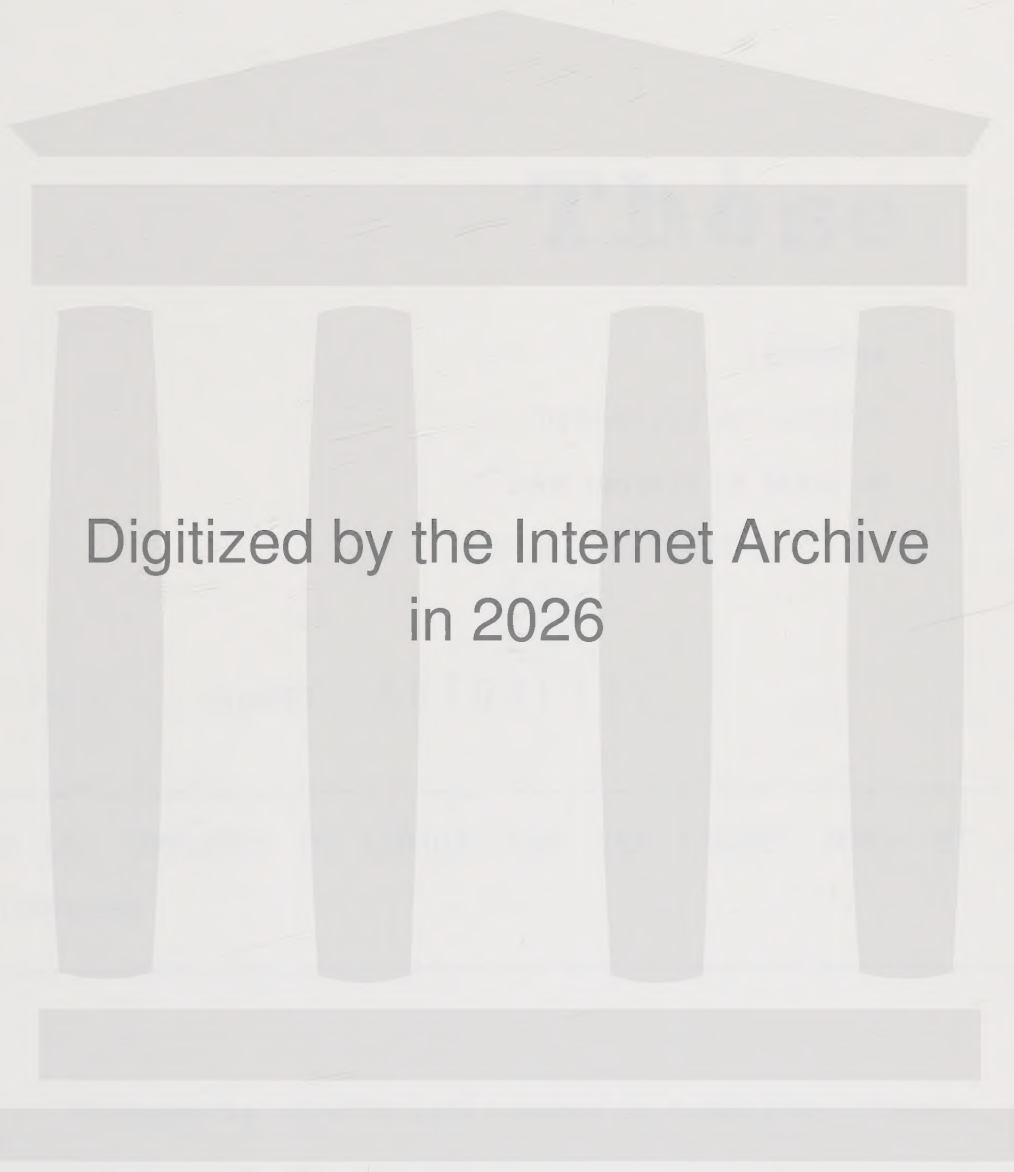
Soutenue le 29 JUIN 1974 devant la Commission d'Examen :

Président

G. CARPENI

Examineurs

{
H. TACHOIRE
A. CASALOT
J.P. BELAICH
R. ROMANETTI



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549012_0012



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Provence, sous la direction de Monsieur le Professeur G. CARPÉNI.

Qu'il nous soit permis de lui adresser nos sentiments de vive et profonde gratitude pour la bienveillante attention qu'il nous a toujours prodiguée, et pour la formation scientifique qu'il a su nous donner.

Nous remercions Monsieur le Professeur H. TACHOIRE qui a bien voulu examiner notre travail. Son avis nous a été très précieux.

Nos remerciements s'adressent aussi à Messieurs les Professeurs A. CASALOT et J. P. BELAICH, qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse.

Notre reconnaissance va également à Monsieur R. ROMANETTI, dont le concours nous a permis de faire aboutir rapidement de longs et fastidieux calculs.

Enfin, nous voudrions remercier nos camarades de laboratoire, et tout particulièrement Messieurs J. GALEA et G. FERRONI pour la sympathie qu'ils nous ont toujours témoignée, ainsi que pour leur cordiale collaboration, et Madame G. BELLE, qui a réalisé avec amabilité et compétence la dactylographie de ce mémoire.

- TABLE DES MATIERES -

=====

	<u>Page</u>
<u>Notations</u>	5
<u>Introduction</u>	8
 <u>Première partie</u> : Produits, Techniques et Appareillage .	
- <u>Produits</u>	14
- <u>Techniques et Appareillages</u>	16
1 - Techniques potentiométriques.....	16
2 - Etude de la précipitation	22
3 - Mesures automatiques	23
 <u>Deuxième partie</u> : Etude des hydroxocomplexes du cadmium par potentiométrie des solutions, et analyse chimique des phases en équilibre.	
- <u>Résultats expérimentaux</u>	29
1 - Réseaux de titrage	29
2 - Etude des solutions et des précipités	35
- <u>Interprétation</u>	38

	<u>Page</u>
- <u>Recherche des espèces et détermination</u> <u>des constantes</u>	40
1 - Considérations préliminaires	40
2 - Utilisation de la théorie isohy- drique	40
3 - Méthode par approximations successives	42
4 - Résultats	44
- <u>Discussion</u>	54

Troisième partie : Etude de quelques complexes du
cadmium avec des anions d'acides organiques.

- <u>Résultats expérimentaux</u>	58
- <u>Réseaux semi-expérimentaux</u>	70
- <u>Recherche des espèces et calcul</u> <u>préliminaire des constantes</u>	81
1 - Espèces mononucléaires	81
2 - Espèces isopolynucléaires	84
3 - Calcul en retour	85

	<u>Page</u>
- <u>Détermination des constantes de formation</u> <u>par régression non linéaire pondérée</u>	92
<u>Conclusions</u>	107
<u>Bibliographie</u>	112

- N O T A T I O N S -

Toutes les concentrations sont exprimées en mol/l.
Elles peuvent être représentées par des crochets.

- h, oh, ph, poh : Concentrations des ions H^+ , OH^- ; leurs cologarithmes.
- L : Ligand; sa concentration totale, analytique.
- $l, l_{1z}; pl, pl_{1z}$: Ligand dissous à l'état monomère libre, soit sous toutes ses formes possibles ($l = \sum_0^z l_{1z}$) soit sous une forme particulière l_{1z} ; leurs cologarithmes.
- M : Ion métallique central, sa concentration totale analytique.
- m, pm : Concentration de l'ion Cd^{2+} à l'état dissous, libre ; son cologarithme.
- x : Taux de neutralisation "apparent" ($=OH^-$ ajouté/ M), ou "expérimental" ($=OH^-$ ajouté/ L).
- x_i, ph_i : Coordonnées "isohydriques".
- M_{nz} : Isopolycation contenant n atomes de cadmium et z groupements OH ; sa concentration.
- k_{1z}, k_{1z}^* : Respectivement, constante de dissociation d'ordre " z " (exemple : $k_{1z} = l_{1z} \cdot h \cdot l_{1(z-1)}^{-1}$), de dissociation "globale" ($k_{1z}^* = \prod_1^z k_{1z}$), de

l'acide utilisé comme ligand.

$ph=f(x,M)$: Réseau expérimental de courbes de titrage pour lequel M, par suite de l'addition du titrant, varie de façon continue, le long d'une même courbe.

F_{nz} : Constante de polymérisation et d'acidité
 $(F_{nz} = M_{nz} \cdot h^Z \cdot m^{-n})$.

$M_n L_q, M_n (L_{1z})_q$: Complexes isopolynucléaires, à n atomes de M et q groupes ligands monomères, soit sous formes quelconques (L), soit sous forme complexante préférentielle (L_{1z}), leur concentration.

Y : Nombre moyen de molécules de ligand complexées par atome métallique.

K^*_{nq}, K_{nq} : Respectivement constantes de formation
 "globale" ($K^*_{nq} = \prod_{1}^q K_{nq} = \prod_{1}^q K_{nq} = \frac{M_n L_q}{m^n \cdot l^q}$) et
 "successive" ($K_{nq} = \frac{M_n L_q}{(M_n L_{q-1}) \cdot l} = \frac{M_n L_q}{(M_{n-1} L_q) \cdot m}$)
 des complexes $M_n L_q$.

$Y=f(pl_{1z}, M, L)$: Réseau "Semi-expérimental" de courbes de formation de complexes.

$Y_i, (pl_{1z})_i$: Coordonnées du "Point Isoligand".

ke, pke : Produit ionique du solvant utilisé, son cologarithme.

- E : Force électromotrice, mesurée en millivolt.
- E_v, E_c, E_{Cd} : Tensions, respectivement, de l'électrode de verre, de l'électrode au calomel et de l'électrode à amalgame de cadmium, mesurées en millivolt.
- $\sum_j E_j$: Somme des tensions de jonction liquide entre deux solutions différentes, mesurée en millivolt.
- W_i : Facteur de pondération.
- s : Ecart-type (estimation de l'erreur expérimentale moyenne) = $\sqrt{s^2}$
avec $s^2 = \frac{1}{r - m} \sum_{i=1}^r (x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}})^2 W_i$
(m = nombre de paramètres, r = nombre de points expérimentaux).
- Δx : Ecart réduit $\frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}}}{s}$
- $K^+(\text{NO}_3^-)=2 \text{ mol/l}$: Cette notation indique que l'électrolyte de fond est KNO_3 , et que c'est la concentration cationique K^+ qui est maintenue constante et égale : 2 mol/l.

- I N T R O D U C T I O N -

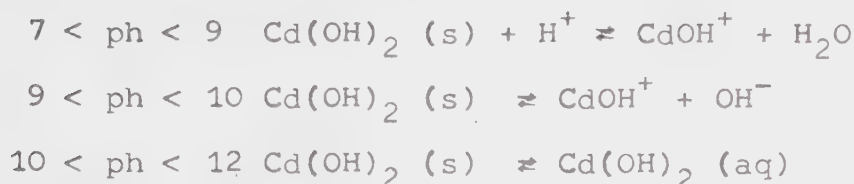
=====

La thèse que nous présentons est consacrée à l'étude potentiométrique des hydroxocomplexes (complexes du type M-OH) et des hétérocomplexes (du type M-L, avec L = anion d'acide organique) du cadmium.

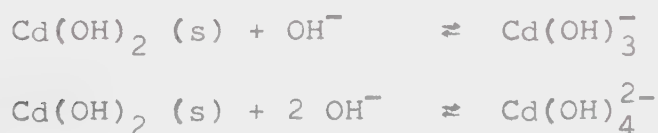
Bien des hypothèses ont été émises sur la constitution des hydroxocomplexes, solubles et insolubles, formés lors de la neutralisation de sels de cadmium par la potasse. Toutefois, les conclusions des différents chercheurs sur la nature des formes solubles montrent un accord meilleur que celles concernant les formes insolubles.

Grâce à des mesures cinétiques effectuées par KULLGREN [1], puis plus tard, à la suite des travaux de CHABEREK, COURTNEY et MARTELL [2] fondés sur la méthode potentiométrique, l'existence de l'espèce $(CdOH)^+$ en solution ne fait plus de doute. GAYER et HAAS [3] ainsi que QUENTIN [4] affirment même que cette espèce est prépondérante.

Etudiant la solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, GAYER et WOONTNER [5] proposent une dissolution en fonction du ph de la solution :



LAKE et GOODINGS [6], à la suite d'études polarographiques de solutions saturées en $\text{Cd}(\text{OH})_2$, puis RYAN, DEAN et CASSIDY [7], proposent les équilibres de solubilisation suivants, en milieu fortement alcalin :



En présence de précipité, les auteurs abandonnent, le plus souvent, tout essai d'explication, à cause de l'instabilité des solutions. Pourtant, plusieurs méthodes sont employées pour préciser la nature de ces hydroxocomplexes insolubles. BYE [8], FEITKNECHT et GERBER [9], à la suite d'études de conductimétrie et d'analyses de précipités, mettent en évidence l'existence de sels basiques, alors que pour QUENTIN [10] il s'agit de "micelles colloïdales".

SCHOLDER et STANFENBIEHL [11] préparent à partir d'hydroxyde de cadmium et de solutions de soude concentrées, l'hydroxocomplexe $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-} \text{Na}_2^+$ sous forme solide.

La discordance des hypothèses faites sur la nature de ces composés est due au fait qu'il s'agit là d'un milieu hétérogène, où le précipité se comporte au sein de la solution en contact comme un composé en constante évolution, siège de nombreux échanges avec cette solution.

Notre contribution, dans ce domaine, est tout d'abord la recherche des conditions expérimentales générales d'étude, afin d'assurer la reproductibilité des résultats, exigence nécessaire, mais difficilement réalisable en ce qui concerne les hydroxocomplexes, par suite de la présence de précipité. Puis nous essayons d'apporter quelques éclaircissements sur la composition des espèces formées par neutralisation des sels de cadmium par la potasse, en faisant appel, conjointement, aux données analytiques concernant les précipités en équilibre avec les solutions, et au concept isohydrique, preuve de l'existence de formes condensées solubles ou insolubles.

L'étude précédente est ensuite étendue à la complexation du cadmium par des ligands mono ou multidentates, tels que les anions des acides lactique, tartrique, malonique et thiomalique.

Si les complexes du cadmium avec l'ion lactate, $(\text{Lact}^-) = \text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$, n'ont encore jamais été étudiés, ceux avec des ligands malonate, $(\text{Mal}^{2-}) = \text{CH}_2\text{-(COO)}_2^{2-}$, ou hydrogénomalonate, $(\text{HMal}^-) = \text{CH}_2\text{-(COO)}_2\text{H}^-$, font l'objet de nombreux travaux [12 à 18].

Le système de l'acide tartrique étudié par HURNIK [19], VERDIER et TEROL [20], par des méthodes différentes, permet de mettre en évidence les espèces $\text{Cd}(\text{Tar}^{2-})$ et $[\text{Cd}(\text{Tar}^{2-})_2]^{2-}$, avec $(\text{Tar}^{2-}) = ^-\text{OOC}-(\text{CHOH})_2\text{-COO}^-$.

En ce qui concerne l'acide thiomalique, SINHA et NIGAM [21] trouvent que les complexes $[\text{Cd}(\text{Thiom}^{3-})]^-$ et $[\text{Cd}(\text{Thiom}^{3-})_2]^{4-}$, avec $(\text{Thiom}^{3-}) = ^-\text{OOC}-\underset{\text{S}^-}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-COO}^-$, sont les seules espèces prépondérantes.

Les réseaux de courbes $\text{ph} = f(x, M, L)$ que nous avons réalisés ont permis d'envisager, dans des zones de taux déterminés, l'existence de complexes mono et polynucléaires avec les systèmes malonique et thiomalique, et mononucléaires avec les deux autres systèmes.

La présence d'espèces polynucléaires exige, pour la détermination des différentes constantes d'équilibre, des calculs suffisamment élaborés pour justifier l'emploi d'une calculatrice électronique, ou même d'un ordinateur. Dans ce dernier cas, nous utilisons une méthode de calcul par régression non linéaire pondérée [22], méthode dont nous avons d'abord contrôlé la fiabilité sur les données expérimentales de travaux publiés [23 à 27].

1ère P A R T I E

P R O D U I T S

T E C H N I Q U E

A P P A R E I L L A G E

ooooooooOoooooooo

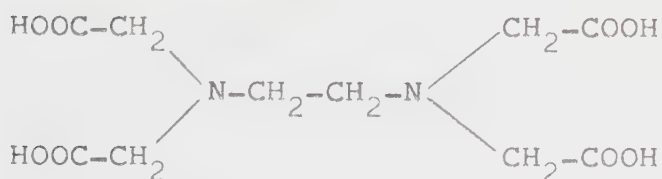
- P R O D U I T S -

- Le nitrate de cadmium est un produit pur Prolabo, dont le degré de pureté, après recristallisation est 99%.
- Le chlorure de cadmium "pur sec" utilisé est un produit des Laboratoires du Bois de Boulogne. Son analyse faite, après recristallisation, en dosant, d'une part les ions chlorures par argentimétrie, d'autre part les ions cadmium par complexométrie, a donné un degré de pureté de 99,4%.
- Le sulfate de cadmium est un produit des Laboratoires du Bois de Boulogne "pour analyses".
- Le perchlorate de cadmium est préparé par dissolution, à 100°C environ, de l'oxyde CdO dans de l'acide perchlorique. Les cristaux de perchlorate de cadmium obtenus par refroidissement sont séchés, à température ambiante. L'étude thermogravimétrique et l'analyse complexométrique par EDTA au moyen d'une électrode d'or amalgamée (voir paragraphe 1-3) donnent, pour le sel obtenu, la formule
$$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$$
Les solutions aqueuses de ce sel sont neutralisées, et leur ph vérifié par potentiométrie.
- Les sels neutres . Les sels neutres KCl , KNO_3 , K_2SO_4 et NaClO_4 sont des produits Prolabo et B.L.B. Ils sont

toujours recristallisés. On élimine ainsi la plus grosse partie des impuretés [28].

- L'éthylène-diamine-tétracétique (EDTA) utilisé est un produit R.P. Prolabo "pour analyses".

Sa formule est :



- Potasse et soude. Les solutions utilisées de titre environ 1 mol/l sont obtenues par dilution d'une solution concentrée de KOH ou de NaOH (Riedel de Haen). Cette dilution est faite à l'abri de CO₂, avec de l'eau bidistillée et décarbonatée. On y ajoute du KCl, du KNO₃, du K₂SO₄ ou du NaClO₄, suivant le milieu dans lequel on travaille. On détermine le titre exact des solutions de potasse et de soude par titrage d'une quantité exactement connue d'acide oxalique.

- Acides lactique, tartrique, malonique, thiomalique.

Tous ces acides sont des produits Prolabo R.P. "pour analyses". Les solutions d'acide thiomalique s'altèrent rapidement; elles doivent être préparées au moment même de leur utilisation.

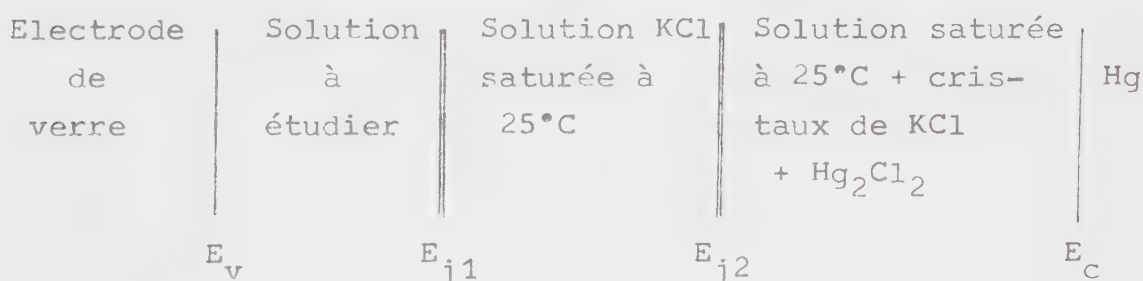
- T E C H N I Q U E S E T A P P A R E I L L A G E -

1 - TECHNIQUES POTENTIOMETRIQUES.

1.1.- ELECTRODE DE VERRE.

a) Principe

On mesure la force électromotrice d'une pile à jonction liquide, composée d'une électrode de verre (type Philips Ga/110-02) et d'une électrode de référence au calomel, de type saturé. Le schéma de la pile est le suivant (fig.1)



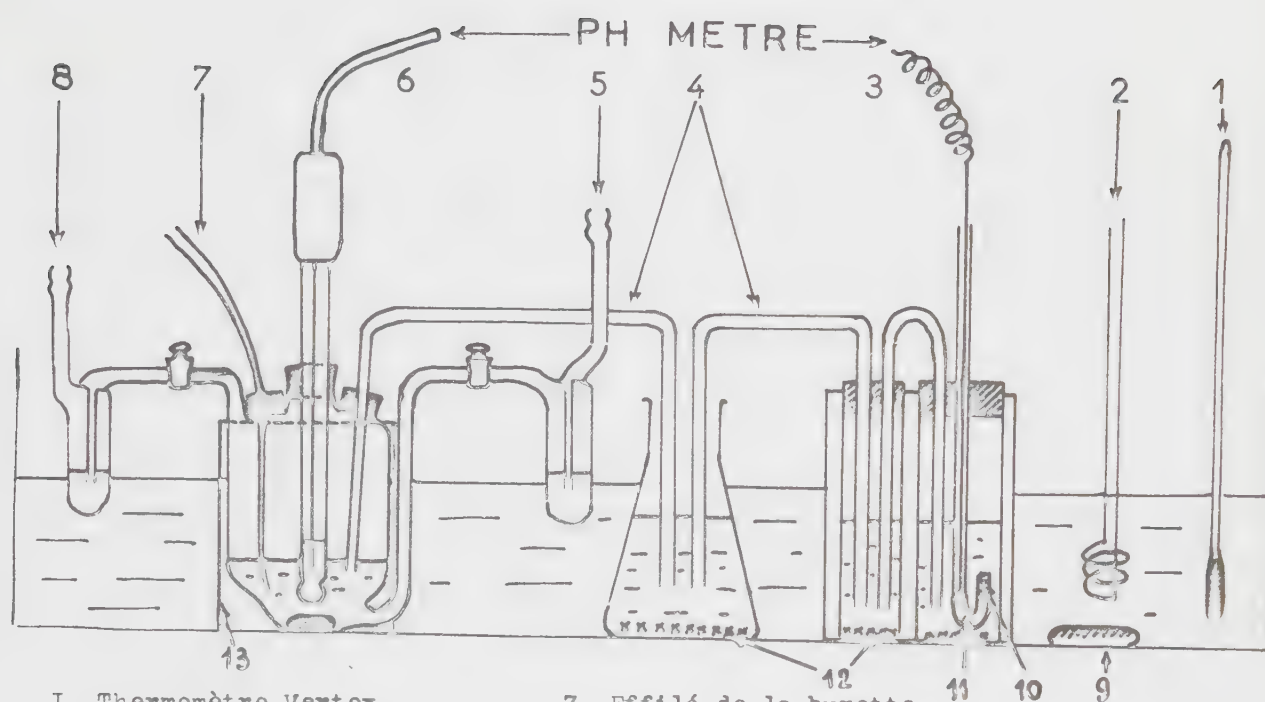
Sa force électromotrice est donnée par l'expression :

$$E = E_v + \sum_j E_j - E_c$$

b) Etalonnage

La méthode utilisée a été mise au point au laboratoire [29], méthode qui fait intervenir les concentrations plutôt que les activités des ions H^+ et OH^- libres.

FIG. I Montage expérimental.



1. Thermomètre Vertex
2. Résistance chauffante
3. Electrode au calomel
4. Siphons KCl saturé
5. Entrée de gaz
6. Electrode de Verre

7. Effilé de la burette
8. Sortie de gaz
9. Agitation magnétique
10. Hg_2Cl_2
11. Hg
12. Cristaux de KCl
13. Grille

Elle permet d'établir une relation entre E, ph et poh, et de connaître la valeur du pke du solvant utilisé.

Trois solutions d'acide fort, de concentrations $C = 10^{-1}, 10^{-2}$ et 10^{-3} mol/l , et trois solutions de potasse de concentration $C' = 1, 10^{-1}, 10^{-2}$ mol/l sont préparées en présence de sel neutre. Ces électrolytes sont considérés comme totalement dissociés aux concentrations utilisées. Sur un graphique est portée la fonction $E = f(\text{ph})$ relative à la zone acide. Les points correspondants à l'acide $10^{-1}, 10^{-2}$ et 10^{-3} mol/l se placent sur une droite de pente voisine de 59,15 mV/unité ph, à 25°C. Les points correspondant aux valeurs de E obtenues pour les solutions de potasse $1, 10^{-1}$ et 10^{-2} mol/l se placent sur la droite précédente, aux abscisses respectives ph'_1 , ph'_2 et ph'_3 (fig.2).

La somme poh + ph' donne la valeur du pke du milieu où sont effectuées les mesures.

A titre d'exemple, les résultats obtenus à 25°C. en milieu $\text{K}^+(\text{NO}_3) = 2$ mol/l , sont consignés dans le tableau ci-après:

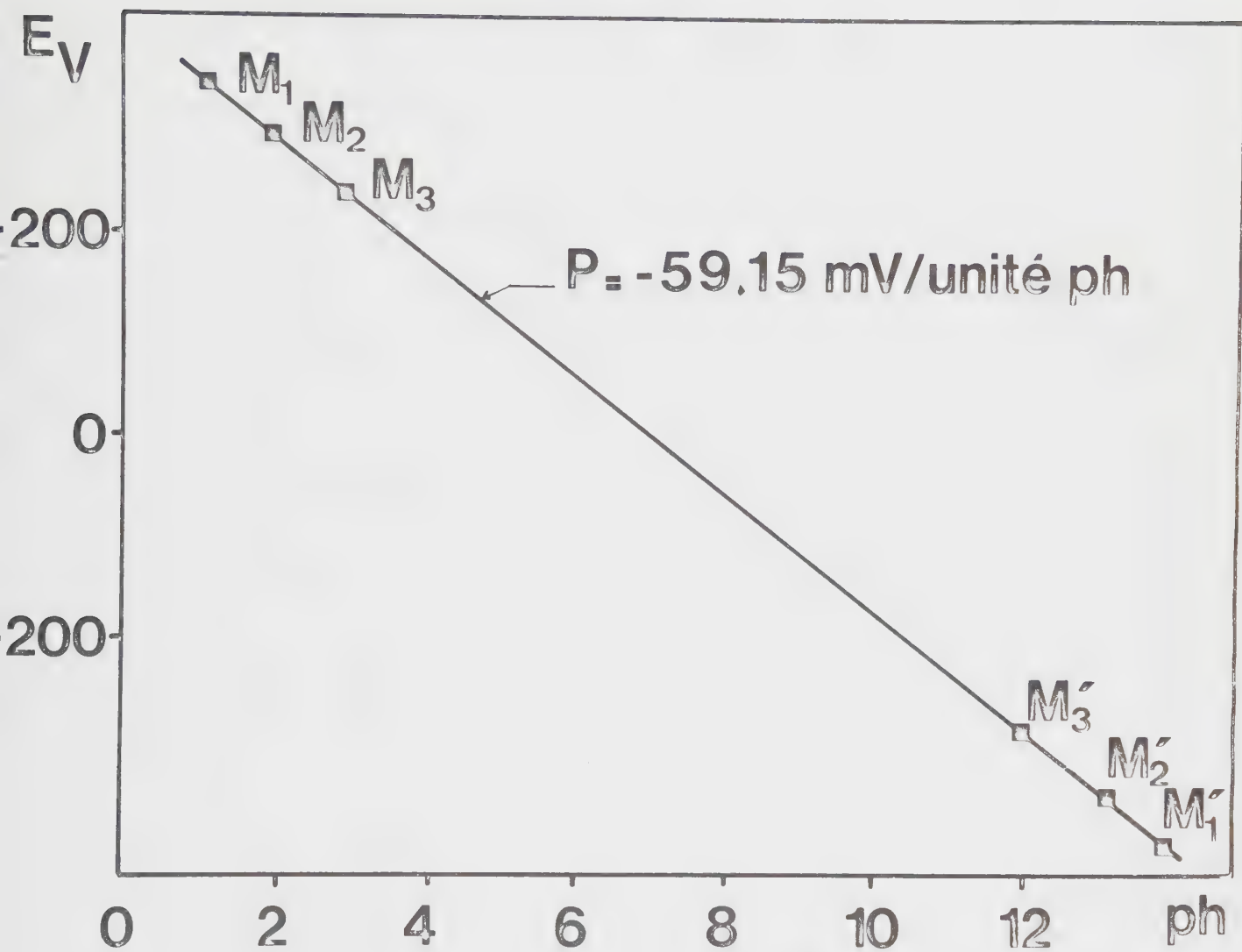


Fig. 2 - Courbe d'étalonnage de l'électrode de verre, à 25°C, en milieu $\text{K}^+(\text{NO}_3^-) = 2 \text{ mol/l}$.

HNO ₃			KOH				pke
C	ph	E	C'	poh	E	ph'	poh+ph'
10 ⁻¹	1	+353,14	1,095	-0,04	-409,9	14,04	14,0
10 ⁻²	2	+295,10	1,095.10 ⁻¹	+0,96	-350,0	13,14	14,1
10 ⁻³	3	+237,06	1,095.10 ⁻²	+1,96	-291,1	12,09	14,05

La valeur moyenne de pke est ~ 14,08.

Pour les autres sels neutres, nous avons trouvé :

NaClO₄ 3 mol/l = 14,20

NaClO₄ 1 mol/l = 13,80

KCl 2 mol/l = 13,98

K₂SO₄ 1 mol/l = 12,59

1.2.- ELECTRODE A AMALGAME DE CADMIUM.

a) Préparation de l'amalgame

L'amalgame est préparé par électrolyse d'une solution de sulfate de cadmium saturée, en utilisant comme cathode du mercure tridistillé. On électrolyse jusqu'à ce que le poids de la cathode se soit accru de 11,6% en

cadmium [30]. L'amalgame obtenu se présente sous la forme d'un solide pâteux. Il est conservé dans une solution de sulfate de cadmium, afin de le préserver de l'oxydation.

b) Etalonnage

L'électrode à amalgame est utilisée en l'associant à une électrode de référence au calomel, par l'intermédiaire d'un pont KCl, à jonction liquide.

L'étalonnage a été fait pour des solutions de sulfate, nitrate et chlorure de cadmium, en présence ou non de sel neutre (fig.3). Les nombreux essais effectués pour établir ces courbes, avec des échantillons toujours différents d'amalgame et des solutions toujours nouvellement préparées, ont montré que : [31]

- la précision des mesures est de l'ordre de $\pm 0,5\%$ lorsque la concentration analytique en cadmium est comprise entre 10^{-4} et 1 mol/l.

- la pente de la droite $E_{Cd}=f[Cd^{2+}]$ est de 29,52 mV/unité pCd, la pente théorique étant 29,58 mV/ unité pCd, à 25°C [32].

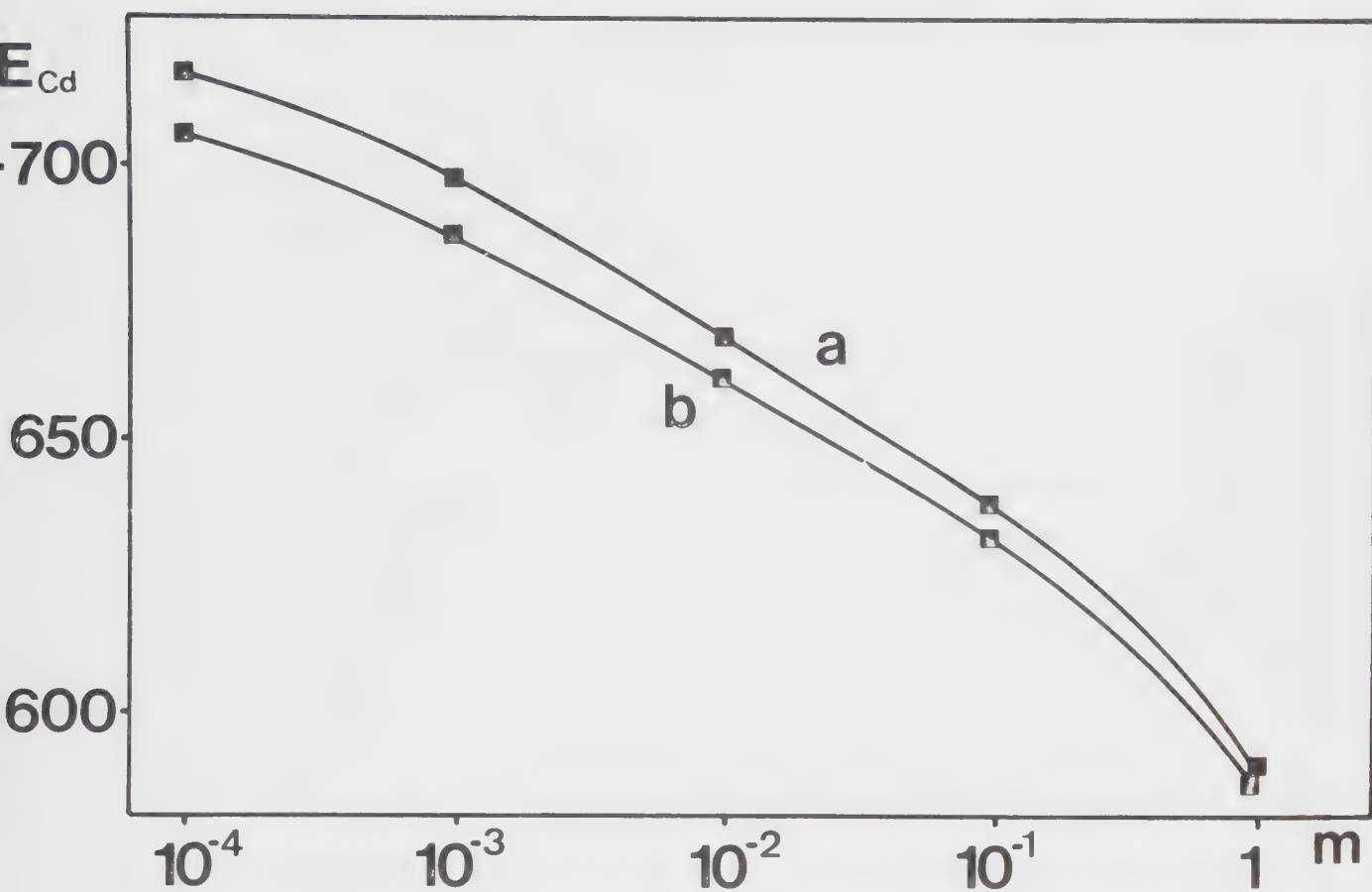


Fig. 3 - Courbes d'étalonnage de l'électrode à amalgame de Cadmium avec des solutions de $Cd(NO_3)_2$ - en milieu $K^+(NO_3^-) = 2 \text{ mol / l}$ (a) - dans l'eau (b).

1.3.- ELECTRODE D'OR AMALGAME.

SCHWARZENBACH [33] a montré la forte tendance de l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA) à former des complexes métalliques stables, dont la composition est stoechiométrique et la vitesse de formation élevée. FLASCHKA [34] a utilisé cette propriété pour doser certains métaux. A pH supérieur à 10, l'EDTA est complètement dissocié. Il se comporte alors comme un ligand hexadentate. Le titrage potentiométrique d'un cation métallique par l'EDTA, qui utilise une électrode de mercure, peut être suivi graphiquement, en observant l'évolution du cologarithme de la concentration en ions métalliques libres.

Le potentiel d'une électrode de mercure plongeant dans une solution de mercure II est donné par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{Hg}} = E_0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Hg}^{\text{II}}]$$

Considérons une solution contenant du Hg^{II} , un ion métallique M, et de l'EDTA. Les constantes de stabilité des complexes $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Y}$ et MY formés (Y désignant l'ion éthylène-diamine-tétracétate) ont respectivement pour expression :

$$K_{Hg} = \frac{[Hg^{II}Y]}{[Hg^{II}][Y]} \quad \text{et} \quad K_M = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

La relation permettant de calculer E_{Hg} devient :

$$E_{Hg} = E_o + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[M]}{[MY]} \cdot [Hg^{II}Y] \cdot \frac{K_M}{K_{Hg}} \right)$$

Le dosage est effectué sur une prise d'essai dont le ph est fixé à 10, après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution du complexe mercure-EDTA, très peu concentrée. Le complexe étant très stable, et sa concentration dans la solution très faible, nous pouvons considérer le terme $[Hg^{II}Y]$ constant au voisinage de l'inflexion. Le rapport K_M/K_{Hg} étant aussi constant, l'expression de E_{Hg} dépend alors de $[M]/[MY]$ qui présente la plus grande variation au voisinage immédiat de l'équivalence. D'où une analogie avec un titrage potentiométrique normal d'oxydo-réduction, où le point d'inflexion est lié à la variation du rapport $\frac{[forme oxydée]}{[forme réduite]}$.

Préparation et étalonnage de l'électrode.

Elle est fabriquée de la même façon que l'électrode d'argent (on utilise la soudure métal-polythène de préférence à la soudure métal-cristal de verre), puis plongée quelques secondes dans du mercure tridistillé. Il

est nécessaire de renouveler de temps à autre l'amalgame par chauffage : le mercure se sublime, l'électrode est nettoyée et la soudure or-polythène est reconstituée.

L'électrode a été contrôlée avec des solutions de différents sels de cadmium, de concentrations connues.

Nous avons trouvé que la précision des mesures était de l'ordre de $\pm 0,5\%$. On ne peut pas doser des concentrations en Cd^{2+} inférieures à 10^{-4} mol/l.

2 - ETUDE DE LA PRECIPITATION.

Pour un taux x donné, chaque solution est préparée en ajoutant à 10 cm^3 du sel de cadmium 10^{-1} mol/l, un volume égal à $x \text{ cm}^3$ de la solution de potasse 1 mol/l.

Les fioles contenant ces solutions constamment agitées sont placées dans une boîte à gants thermorégulée, à 25°C , et à l'abri de CO_2 .

Les précipités sont analysés après un intervalle de temps correspondant au temps écoulé entre le début du titrage et l'arrivée au taux x .

Le précipité est séparé de la solution par centrifugation, à l'abri de CO_2 . On utilise une centrifugeuse JOUAN. La centrifugation dure 30 minutes, à la vitesse de 7000 tours/minute. Une quantité connue d'acide fort est ensuite ajoutée aux solutions et aux précipités séparés, ce qui permet, d'une part de dissoudre le précipité, et d'autre part de titrer les ions OH^- par différence.

Le cadmium est dosé par potentiométrie.

3 - MESURES AUTOMATIQUES.

a) Principe

En général, l'évolution du ph et du pCd est suivie simultanément avec un pH-mètre Radiometer avec lequel on peut apprécier $\pm 0,1$ mV, l'électrode de référence étant commune. Cependant, dans le cas d'une solution à évolution lente (milieu hétérogène) l'une ou l'autre des forces électromotrices est enregistrée, en fonction du temps, grâce à un enregistreur Philips. Toutes les manipulations sont alors automatisées par un programmateur électromécanique, construit et mis au point au laboratoire [35] et [36].

La température de l'ensemble : "vase de mesure plus référence au calomel" est maintenue constante à $(25 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$, dans une boîte à gants thermorégulée. Cette boîte à gants permet de travailler à l'abri de CO_2 .

b) Mode opératoire

A-DILUTION.

Une solution d'acide fort (ou de base forte) de concentration connue, dans les solvants KCl et KNO_3 , avec $\text{K}^+ = 2(\text{mol/l})$ est diluée par une solution de sel à la même concentration. Le diluant est injecté d'une façon discontinue, avec une seringue. Le volume de la solution acide (ou basique) reste constant par pompage d'une quantité égale au volume injecté, au moyen d'une seconde seringue, identique à la précédente. La force électromotrice est mesurée automatiquement à la fin de chaque cycle injection-pompage. Une formule de récurrence permet de connaître la concentration en acide (ou en base) à la fin de chaque cycle. (Application = étalonnage de l'électrode de verre).

Le pke du solvant a également été déterminé par une méthode de dilution au programmeur [37]. L'expérience consiste à prendre une solution d'acide que l'on dilue progressivement par injection d'un volume de solvant à l'aide

d'une seringue (1 "top" = $6,264 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$).

Pour chaque point obtenu sur la feuille de l'enregistreur, le potentiel, puis le ph, sont déterminés, connaissant la concentration. La droite $E = f(\text{ph})$ est tracée pour tous les points obtenus, et l'équation de cette droite établie.

On opère de la même façon avec une solution de potasse. La même échelle est utilisée, sur le même graphique, pour les abscisses ph et poh. Des équations des droites, acide et basique, nous en tirons la valeur du pke du solvant.

Exemple (fig.4) : en milieu $\text{K}^+(\text{NO}_3^-) = 2 \text{ mol/l}$.

- Solution HNO_3 1,046 mol/l (vase de mesure) 5 cm^3
- Solution KOH 0,960 mol/l (vase de mesure) 5 cm^3
- Solvant KNO_3 2 mol/l (seringue)
- Programme : cycle 31'30" - Seringue INJ 300 Tops = $1,879 \text{ cm}^3$
- Agitation : 300 tours/min.

Equation de la droite

a : courbe "acide" d'équation $E = 416 - 59,28 \text{ ph}$

b : courbe "basique" d'équation $E = -419 + 59,32 \text{ poh}$.

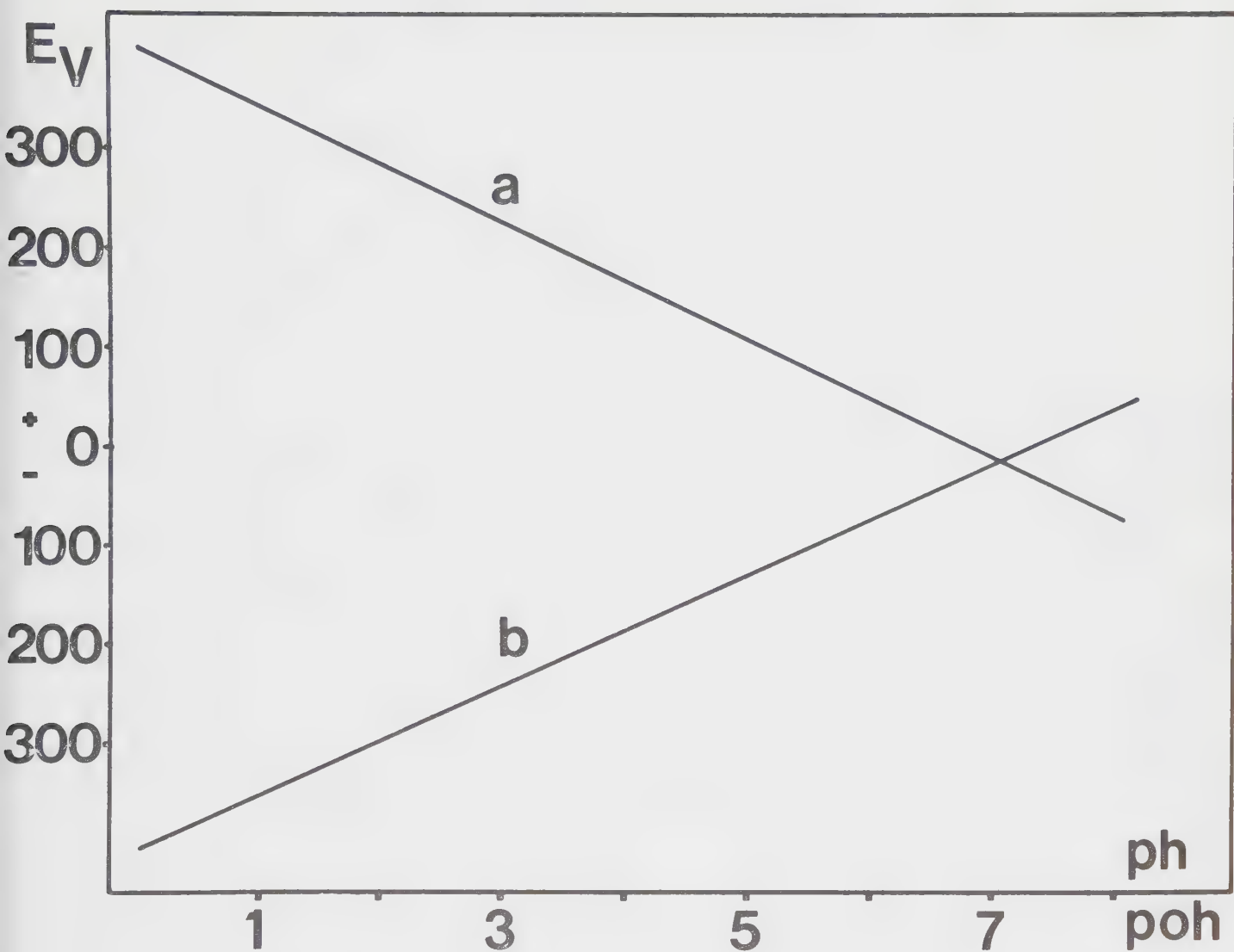


Fig. 4 - Détermination du pK_s du solvant $K^+(NO_3^-) = 2 \text{ mol/l}$, à 25°C , par la méthode de dilution au programmeur.

a : courbe "acide" d'équation $E = 416 - 59,28 \text{ ph}$

b : courbe "basique" d'équation $E = -419 + 59,32 \text{ poh}$

Valeur du pke (25°C)

pour $\text{KNO}_3 = 2$ (mol/l) : $14,08 \pm 0,03$

B-TITRAGE

C'est la technique utilisée pour réaliser les réseaux $\text{ph} = f(x)$ et $\text{pCd} = f(x)$.

Une solution aqueuse de sel de cadmium est neutralisée en présence de sel neutre. Le titrant est ajouté à l'aide d'une seringue soigneusement étalonnée, qui permet d'injecter un volume constant à chaque fois [38].

L'injection du titrant, l'agitation de la solution et la mesure sont automatiques, dans un ordre et un temps qu'il est possible de modifier.

L'électrode à amalgame de cadmium ne peut pas être utilisée, lorsque le temps de titrage est trop long (réseaux à l'équilibre). L'amalgame est, en effet, sensible à l'oxydation, le potentiel d'électrode n'est pas stable et les mesures ne sont alors plus reproductibles.

2ème P A R T I E

ETUDE DES HYDROXOCOMPLEXES DU CADMIUM
PAR POTENTIOMETRIE DES SOLUTIONS ET
ANALYSE CHIMIQUE DES PHASES EN EQUILIBRE

oooooooooooooooo

Les expériences faites dans cette partie, portent sur des solutions de nitrate, chlorure et sulfate de cadmium plus ou moins neutralisées par la potasse, en présence de sel neutre, à 25°C.

L'alcalinisation des sels de métaux lourds entraîne leur précipitation , et un bon moyen théoriquement d'analyser ce phénomène consiste à mesurer séparément, au cours du titrage, les concentrations de chacun des ions de la solution, au moyen d'électrodes appropriées (électrode de verre, électrode à amalgame de cadmium...) .Cela n'est malheureusement pas possible, on l'a vu, en ce qui concerne l'électrode à amalgame de cadmium, lorsque l'équilibre de la solution est long à s'établir. L'analyse de la phase solide, isolée, et l'exploitation de la particularité intéressante des réseaux $\text{ph} = f(x, M)$ que constitue le point isohydrique, permettent d'identifier l'espèce formée en solution.

- RESULTATS EXPERIMENTAUX -

1 - RESEAUX DE TITRAGE.

1.1.- MESURES A L'EQUILIBRE

Les réseaux de courbes $ph=f(x,M)$ de titrage du nitrate, chlorure et sulfate de cadmium, par la potasse, en milieu respectivement KNO_3 , KCl avec $[K^+] = 2 \text{ mol/l}$ et K_2SO_4 , avec $[K^+] = 1 \text{ mol/l}$ à $25^\circ C$, représentés par les figures 5, 6 et 7, sont tracés à partir des données expérimentales des tableaux I,II,III.

Le laps de temps séparant deux ajouts successifs du titrant correspond, pratiquement, à l'équilibre des solutions. La précipitation, indiquée par une flèche sur les graphiques est immédiate lorsque la courbe est "concentrée" alors qu'elle n'apparaît qu'à $x \sim 0,1$ pour $M = 10^{-3}$ et à $x \sim 0,5$ pour $M = 10^{-4}$.

Les réseaux présentent une zone de concours des courbes très réduite en ph et en $taux$ (point isohydrique) dont les coordonnées sont résumées dans le tableau IV.

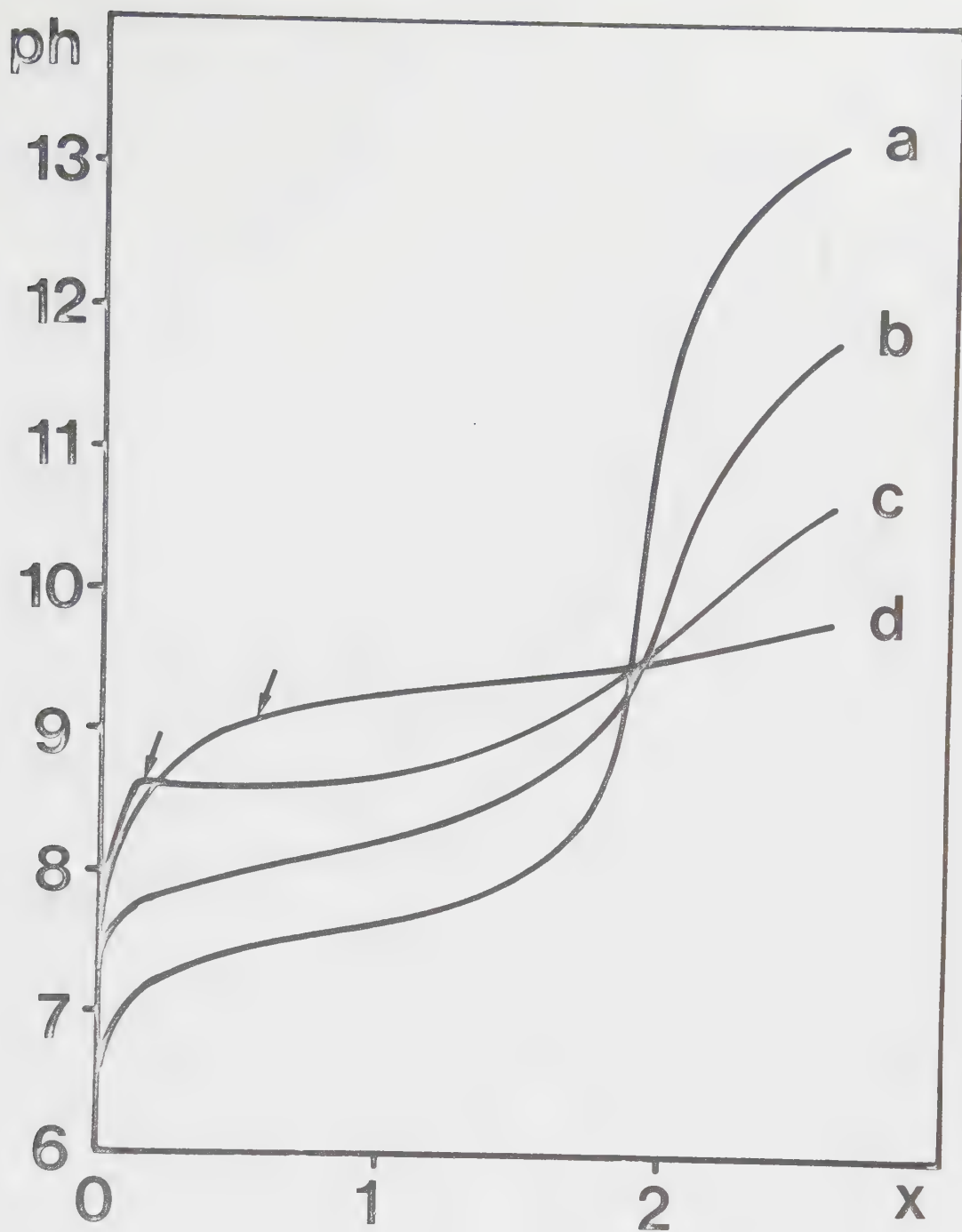


Fig. 5 - Réseau $\text{ph}=\text{f}(\text{x}, \text{M})$ à l'équilibre, des courbes de neutralisation de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ par KOH, dans $\text{K}^+(\text{NO}_3^-) = 2 \text{ mol/l}$, à 25°C . Les flèches indiquent le début de précipitation pour les courbes "diluées".

a : $\text{M} = 10^{-1}$

b : $\text{M} = 10^{-2}$

c : $\text{M} = 10^{-3}$

d : $\text{M} = 10^{-4}$

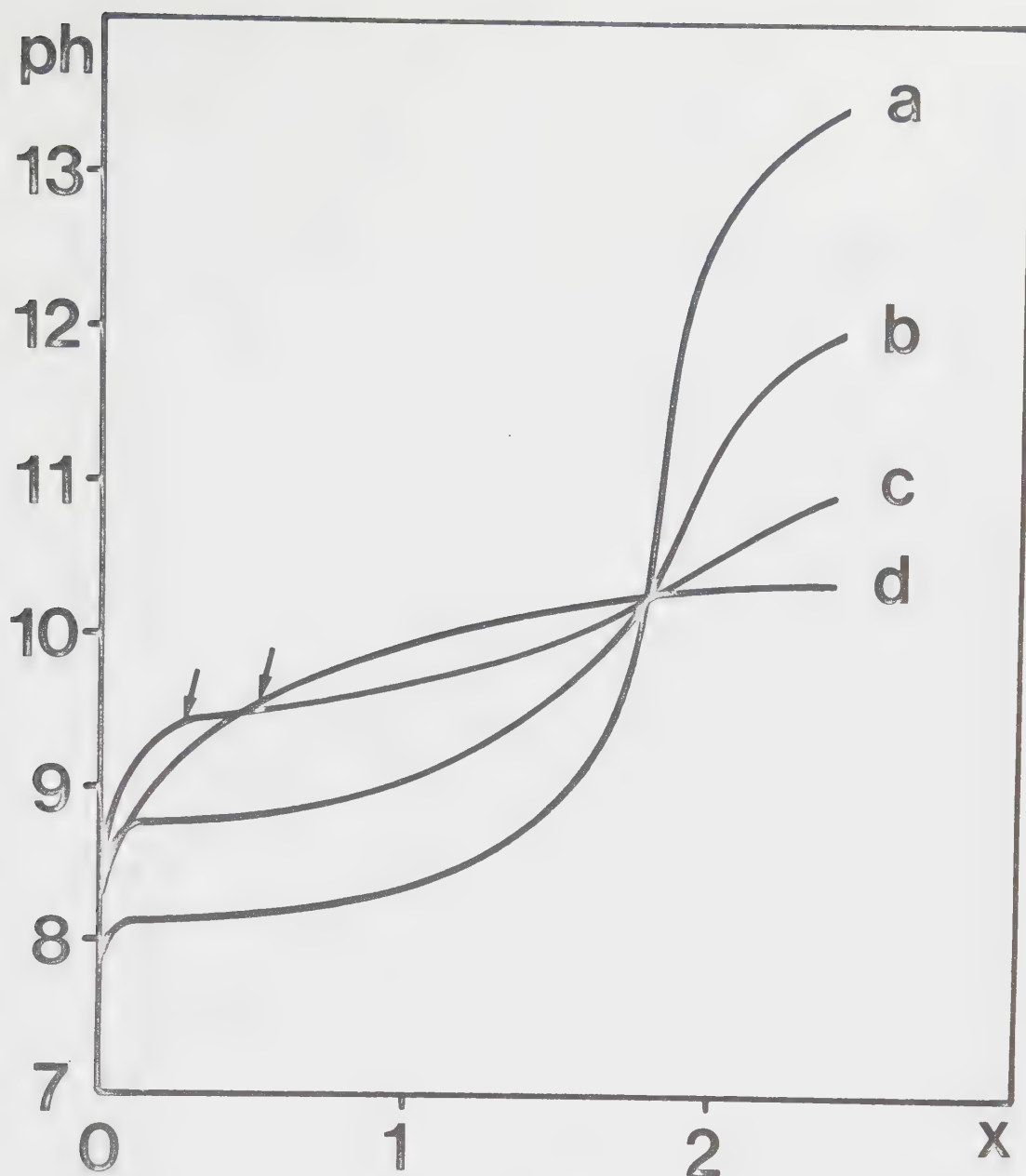


Fig. 6 - Réseau $\text{ph} = f(x, M)$ à l'équilibre, des courbes de neutralisation de CdCl_2 par KOH , dans $\text{K}^+(\text{Cl}^-) = 2 \text{ mol/l}$, à 25°C .

Les flèches indiquent le début de précipitation pour les courbes "diluées".

a : $M = 10^{-1}$

b : $M = 10^{-2}$

c : $M = 10^{-3}$

d : $M = 10^{-4}$

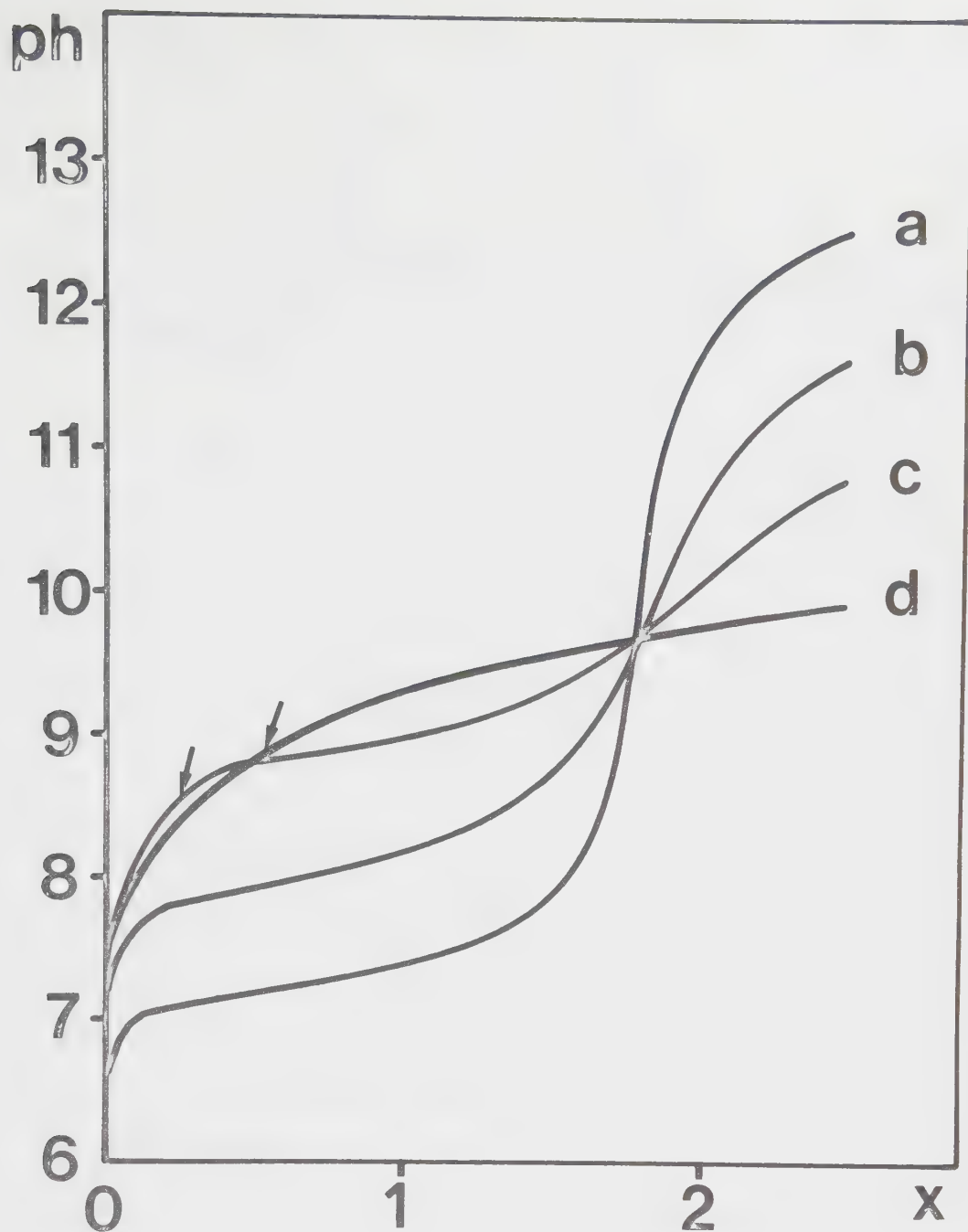


Fig. 7 - Réseau $\text{ph} = f(x, M)$, à l'équilibre, des courbes de neutralisation de CdSO_4 par KOH , dans $\text{K}_2^+(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$, à 25°C .

Les flèches indiquent le début de précipitation pour les courbes "diluées".

a : $M = 10^{-1}$

b : $M = 10^{-2}$

c : $M = 10^{-3}$

d : $M = 10^{-4}$

1.2.- CONDITIONS DE REPRODUCTIBILITE ET EVOLUTION DES SOLUTIONS.

La présence de précipité a rendu nécessaire l'établissement, au cours de travaux antérieurs [39], des meilleures conditions de reproductibilité des mesures. Certains facteurs apparaissent déterminants : agitation, ajout du titrant, présence de sel neutre, temps de contact des réactifs :

1) La solution hétérogène doit être brassée, sauf pendant les mesures, de façon régulière, dans un mouvement de convection assuré par la rotation d'un aimant. La solution de potasse est ajoutée par petites fractions constantes, à intervalles de temps réguliers (d'où l'intérêt des titrages automatiques) sans quoi l'évolution du précipité et de la solution au contact est perturbée (ce qui se traduit par une "cassure" de la courbe).

2) La présence de sel neutre assure une meilleure reproductibilité des mesures. Nous avons montré que le palier des courbes se déplace vers les valeurs élevées de pH lorsque la proportion de sel neutre augmente. Enfin, le point isohydrique est défini avec plus de précision.

On peut comparer, à ce sujet, les réseaux du nitrate de cadmium réalisés dans l'eau (fig.8), et en présence de sel neutre (fig.5).

3) Le facteur temps a été longuement étudié. Plus le temps de contact des réactifs est grand, à valeur de x constante, plus la solution surnageant le précipité est acide, et moins celui-ci contient de cadmium.

Lorsque le titrage est "rapide" (temps séparant deux ajouts successifs de potasse égal à 12') la fin de la précipitation et la convergence isohydrique ont lieu pour des taux qui varient suivant l'anion antagoniste, mais toujours très inférieurs à 2 (fig. 9 et 10). On a vu qu'il était possible, dans ce cas, de suivre simultanément les variations du pCd en fonction de x (fig.11,12), et que l'abscisse du point "isocadmique" était toujours identique à l'abscisse isohydrique.

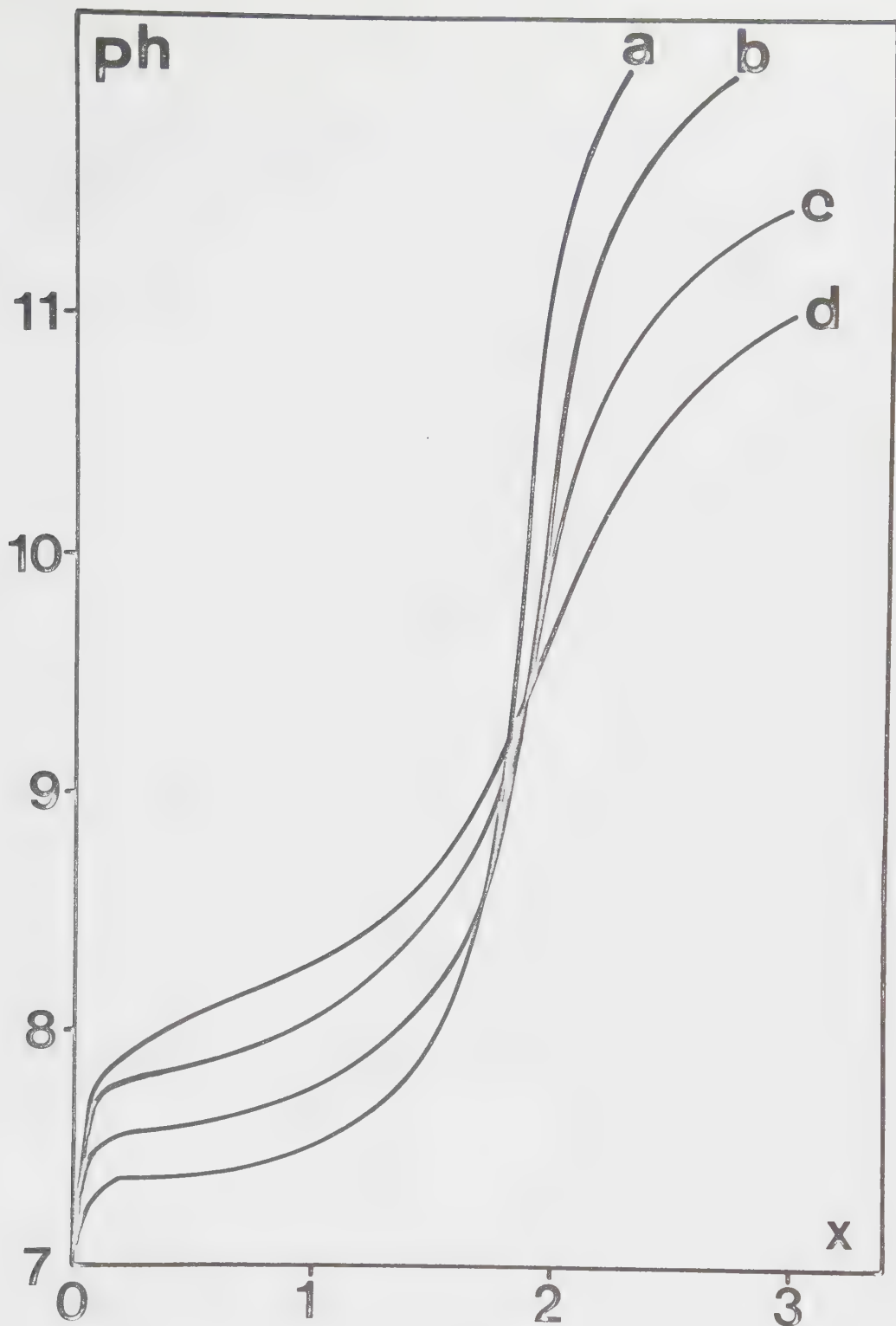


Fig. 8 - Réseau $\text{ph} = f(x, M)$, à l'équilibre, des courbes de neutralisation de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ par KOH , dans l'eau, à 25°C .

a : $M = 10^{-1}$

b : $M = 5 \cdot 10^{-2}$

c : $M = 10^{-2}$

d : $M = 5 \cdot 10^{-3}$

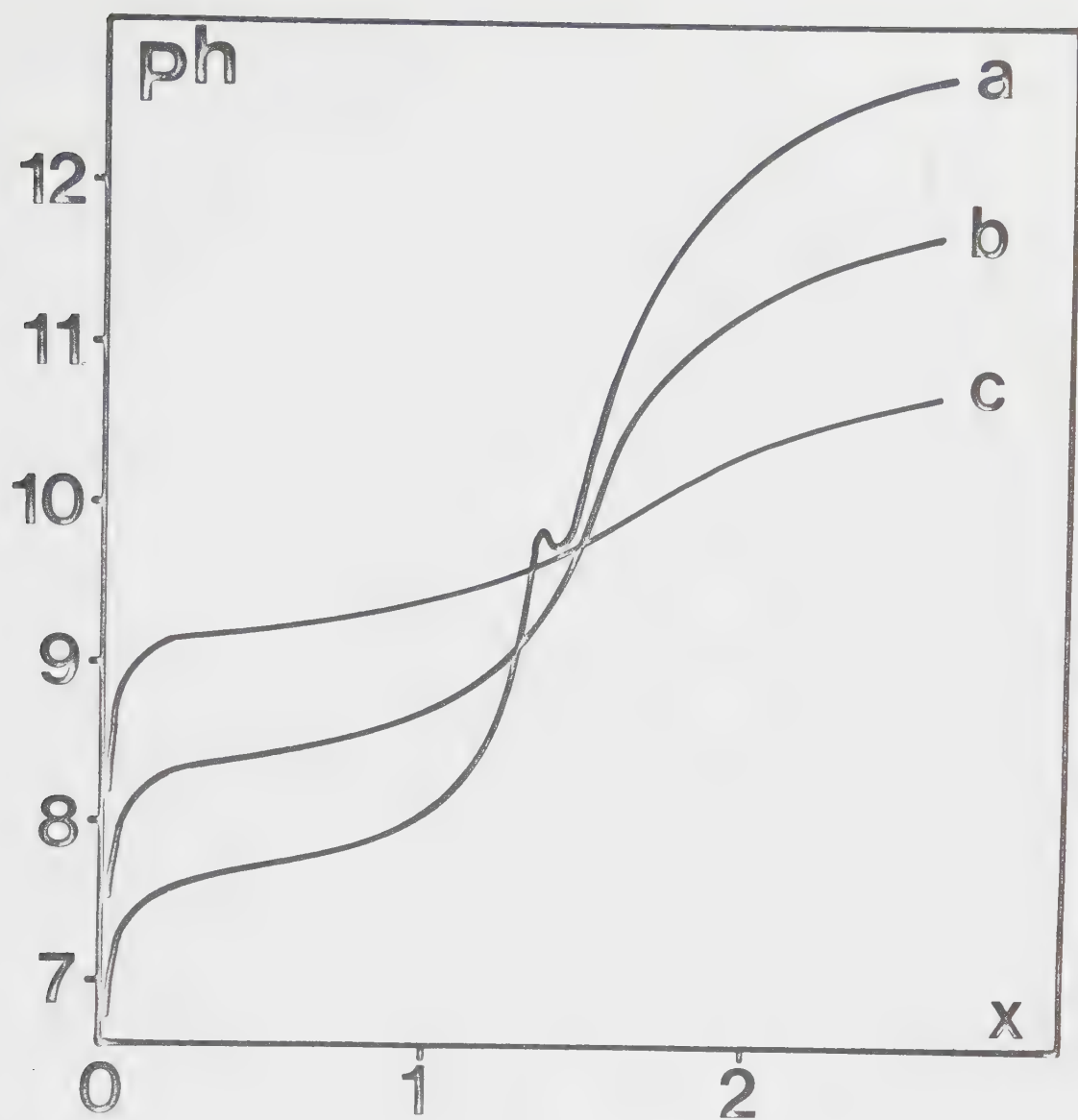


Fig. 9 - Réseau $\text{ph} = f(x, M)$ "rapide", des courbes de neutralisation de CdSO_4 par KOH , dans $\text{K}_2^+(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$, à 25°C .

a : $M \approx 10^{-1}$

b : $M = 10^{-2}$

c : $M = 10^{-3}$

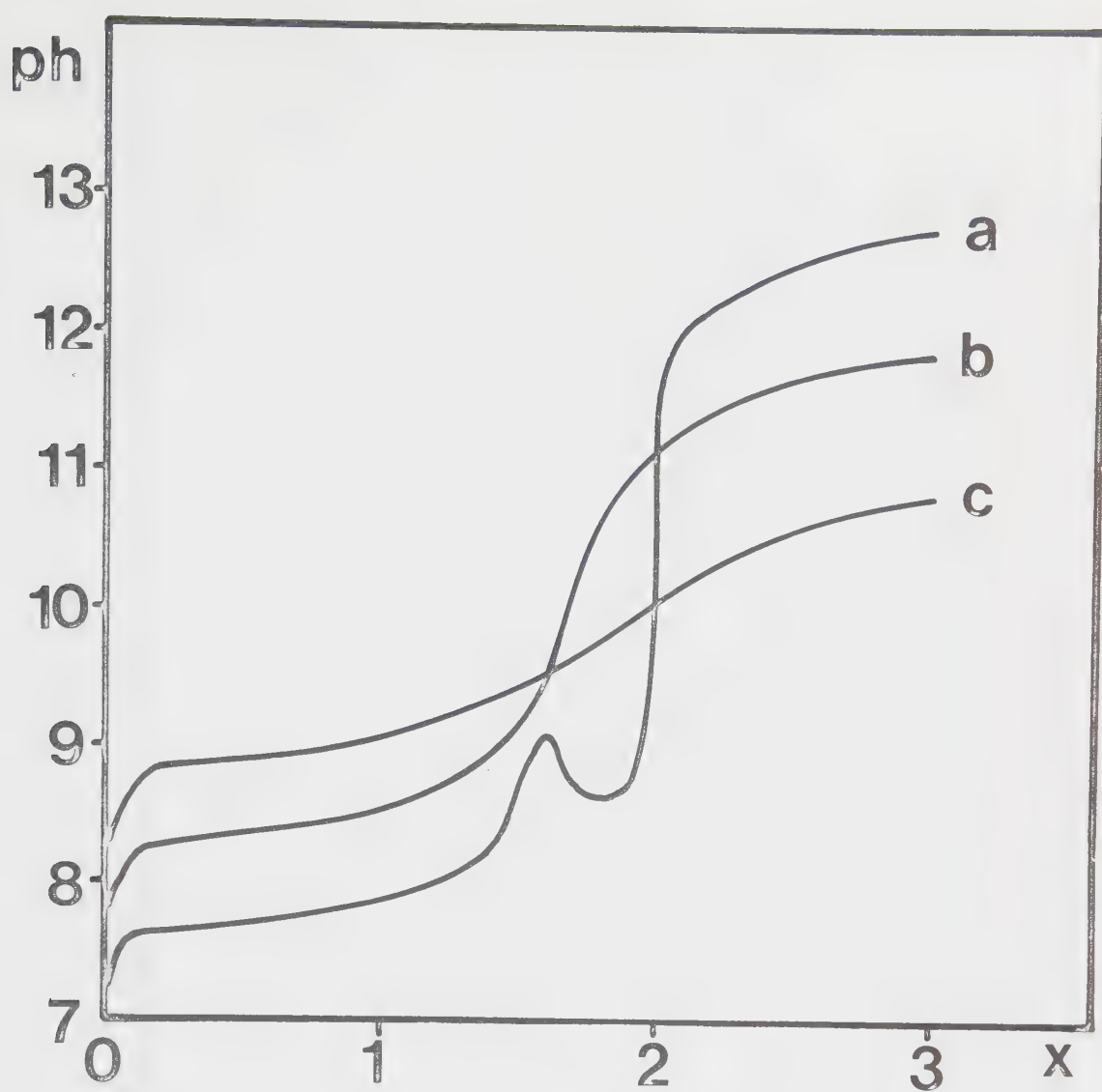


Fig. 10 - Réseau $\text{ph} = f(x, M)$ "rapide", des courbes de neutralisation de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ par KOH , dans $\text{K}^+ (\text{NO}_3^-) = 2 \text{ mol/l}$, à 25°C .

a : $M = 10^{-1}$

b : $M = 10^{-2}$

c : $M = 10^{-3}$

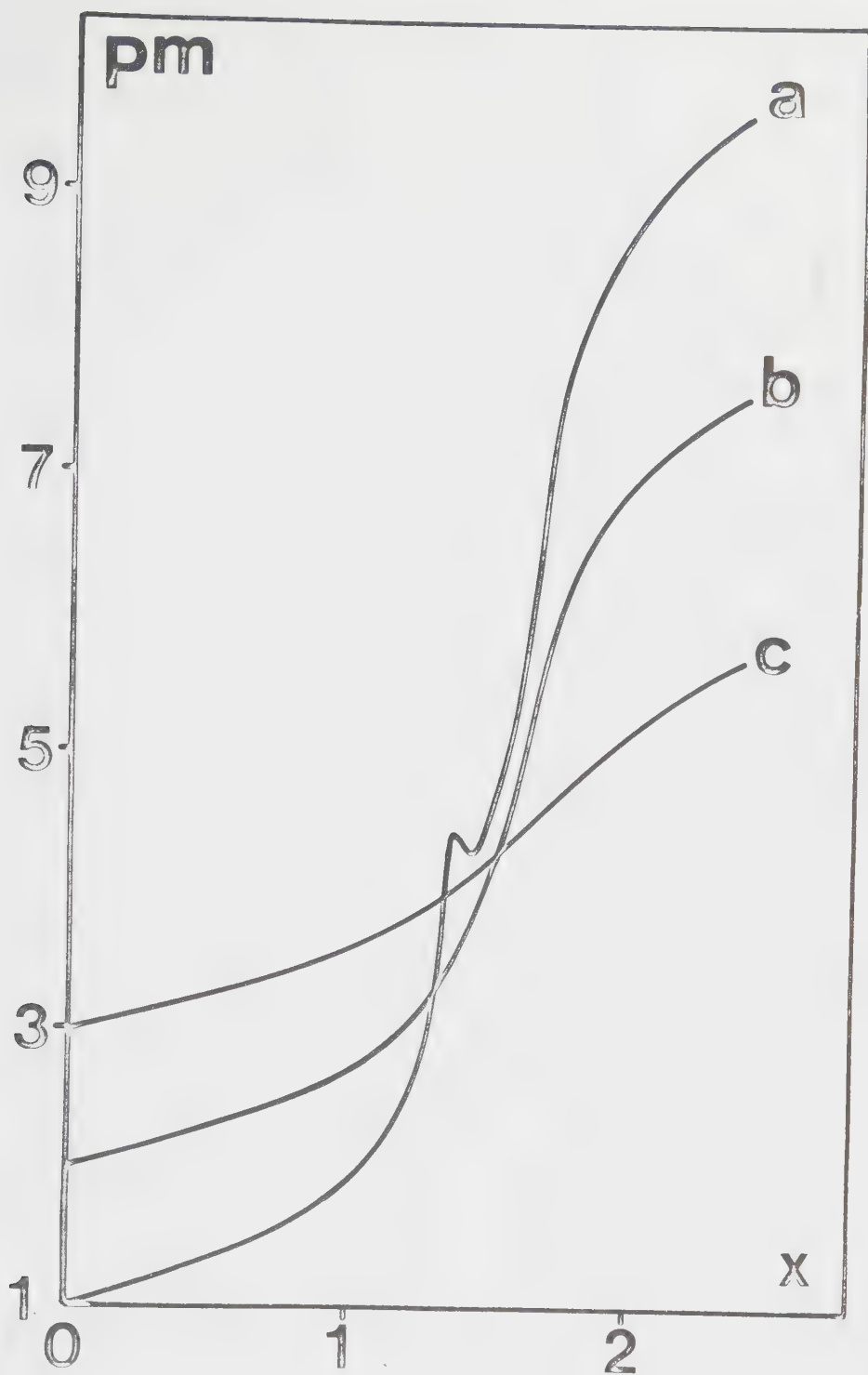


Fig. 11 - Réseau $p\text{Cd} = f(x, M)$ "rapide", des courbes de neutralisation de CdSO_4 par KOH , dans $\text{K}_2^+(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$, à 25°C .

a : $M = 10^{-1}$

b : $M = 10^{-2}$

c : $M = 10^{-3}$

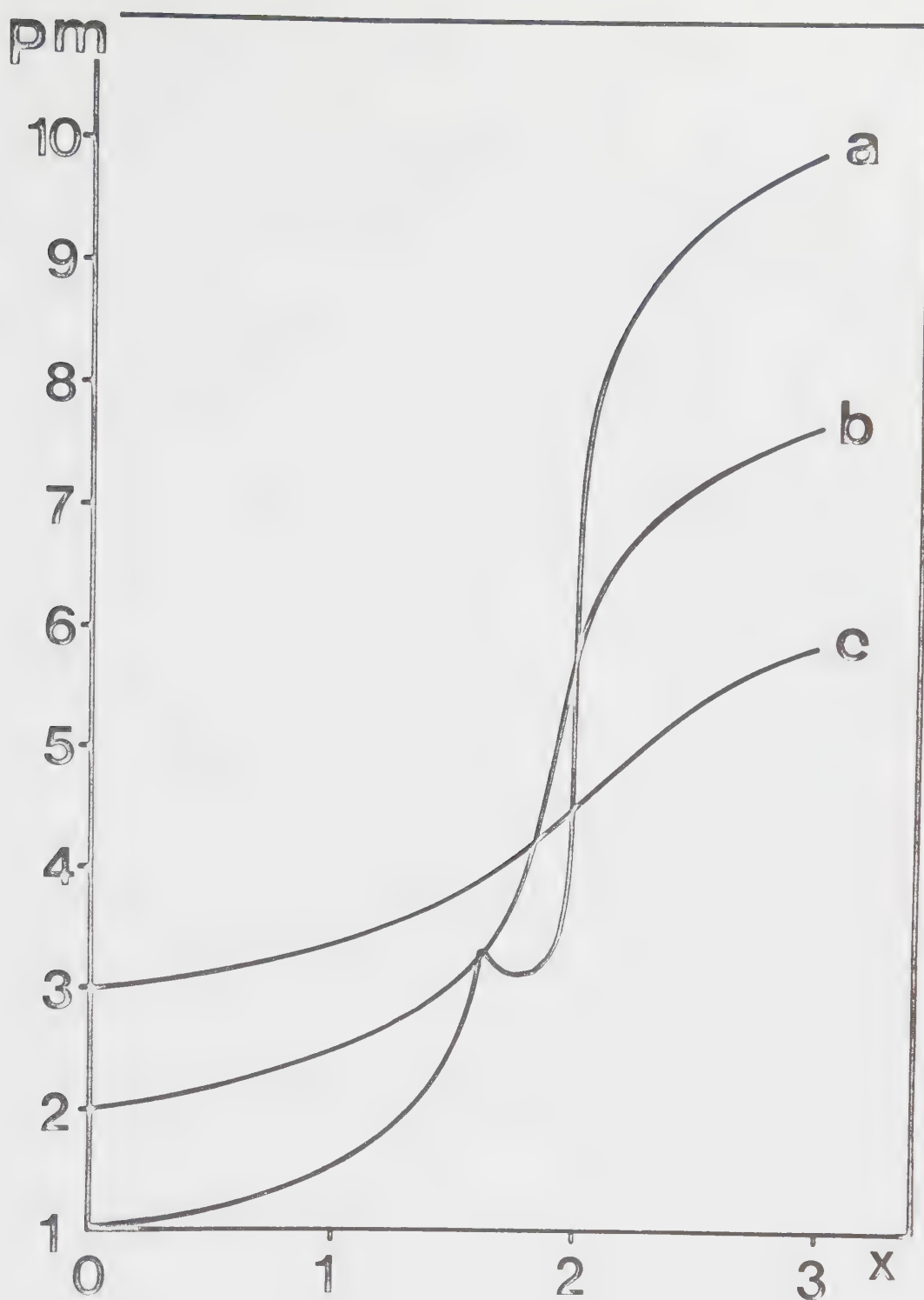


Fig. 12 - Réseau $pCd = f(x, M)$, "rapide", des courbes de neutralisation de $Cd(NO_3)_2$ par KOH, dans $K^+(NO_3^-) = 2 \text{ mol/l}$, à $25^\circ C$.

a : $M = 10^{-1}$

b : $M = 10^{-2}$

c : $M = 10^{-3}$

TABLEAU I

Données expérimentales du titrage de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ par KOH dans $\text{K}^+(\text{NO}_3^-)=2 \text{ mol/l}$.

Courbe a [Cd^{++}] = 10^{-1} mol/l [KOH] = 1 mol/l		Courbe b [Cd^{++}] = 10^{-2} mol/l [KOH] = 10^{-1} mol/l		Courbe c [Cd^{++}] = 10^{-3} mol/l [KOH] = 10^{-2} mol/l		Courbe d [Cd^{++}] = 10^{-4} mol/l [KOH] = 10^{-3} mol/l	
ph	x	ph	x	ph	x	ph	x
6,80	0,062	7,50	0,043	8,00	0,044	8,00	0,056
7,00	0,101	7,60	0,071	8,20	0,070	8,20	0,082
7,20	0,187	7,80	0,193	8,40	0,112	8,40	0,130
7,40	0,419	8,00	0,544	8,60	0,197	8,60	0,195
7,60	0,963	8,20	0,913	8,80	1,143	8,80	0,290
7,80	1,284	8,40	1,220	9,00	1,426	9,00	0,410
8,00	1,502	8,50	1,346	9,20	1,581	9,20	0,846
8,50	1,693	8,60	1,450	9,30	1,667	9,30	1,120
9,00	1,778	8,80	1,597	9,40	1,722	9,40	1,425
9,50	1,820	9,00	1,681	9,60	1,851	9,50	1,740
10,00	1,837	9,40	1,803	9,80	1,975	9,60	2,021
11,00	1,883	10,00	1,943	10,00	2,097	9,70	2,304
12,00	1,975	10,50	2,043				

- TABLEAU II -

Données expérimentales du titrage de CdCl_2 par KOH dans $\text{K}^+(\text{Cl}^-)=2 \text{ mol/l}$.

Courbe a $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 1 \text{ mol/l}$		Courbe b $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$		Courbe c $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$		Courbe d $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$	
ph	x	ph	x	ph	x	ph	x
8,00	0,023	8,60	0,052	8,00	0,010	8,00	0,011
8,10	0,081	8,80	0,231	8,20	0,015	8,20	0,022
8,20	0,503	8,90	0,692	8,40	0,027	8,40	0,043
8,30	0,842	9,00	0,904	8,60	0,040	8,60	0,068
8,40	1,056	9,20	1,163	8,80	0,061	8,80	0,115
8,50	1,202	9,40	1,348	9,00	0,088	9,00	0,172
8,60	1,289	9,60	1,487	9,20	0,153	9,20	0,259
9,00	1,528	9,80	1,598	9,40	0,264	9,40	0,402
9,50	1,700	10,00	1,689	9,50	0,505	9,50	0,498
10,00	1,783	10,20	1,787	9,60	0,800	9,60	0,601
10,50	1,805	10,40	1,830	10,00	1,556	9,80	1,887
11,00	1,810	10,60	1,861	10,40	1,832	10,00	1,296
12,00	1,865	11,00	1,938	10,60	1,858	10,20	1,724
12,50	1,950	11,50	2,053	10,80	1,913	10,30	2,360
13,00	2,082			11,00	1,946		

Données expérimentales du titrage de CdSO_4 par KOH dans $\text{K}_2(\text{SO}_4)=1 \text{ mol/l}$.

Courbe a $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 1 \text{ mol/l}$		Courbe b $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$		Courbe c $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$		Courbe d $[\text{Cd}^{++}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ $[\text{KOH}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$	
ph	x	ph	x	ph	x	ph	x
7,00	0,116	7,40	0,072	7,60	0,040	7,60	0,041
7,10	0,262	7,60	0,121	8,00	0,090	8,00	0,091
7,20	0,541	7,80	0,263	8,20	0,137	8,20	0,148
7,30	0,760	7,90	0,402	8,40	0,209	8,40	0,227
7,40	0,997	8,00	0,580	8,60	0,283	8,60	0,312
7,50	1,232	8,10	0,788	8,80	0,397	8,80	0,436
7,60	1,353	8,20	1,023	8,90	0,856	8,90	0,501
7,70	1,440	8,40	1,272	9,00	1,043	9,00	0,583
7,80	1,494	8,60	1,425	9,20	1,364	9,20	0,865
8,00	1,572	8,80	1,513	9,40	1,550	9,30	1,023
8,50	1,684	9,20	1,648	9,60	1,697	9,40	1,204
9,00	1,718	9,60	1,742	9,70	1,762	9,50	1,405
10,50	1,796	10,00	1,846	9,80	1,833	9,60	1,648
11,00	1,841	10,50	1,962	10,00	1,953	9,70	1,903
11,50	1,923	11,00	2,123	10,20	2,080	9,80	2,197

- TABLEAU IV -

Sels	Coordonnées Isohydriques		Valeur limite du taux X_p du précipité	Espèces Isohydriques
	x_i	ph_i		
$Cd(NO_3)_2$	$1,82 \pm 0,02$	$9,52 \pm 0,05$	1,81	$Cd_5(OH)_{9,10}$
$CdCl_2$	$1,80 \pm 0,02$	$10,22 \pm 0,05$	1,79	$Cd_5(OH)_9$
$CdSO_4$	$1,77 \pm 0,02$	$9,66 \pm 0,05$	1,75	$Cd_5(OH)_{8,85}$

2 - ETUDE DES TAUX DES SOLUTIONS ET DES PRECIPITES EN CONTACT.

En milieu hétérogène, le taux x , tel que nous l'avons défini, est un taux apparent. Les mesures de ph et de pCd concernent la solution dont on ne connaît pas a priori le taux réel. Par dosage du Cd^{2+} et des ions OH^- , dans le précipité d'une part, et dans la solution d'autre part, il est possible de déterminer, approximativement, les taux X_p du précipité, et X_s de la solution surnageant ce précipité. Le tableau V donne les résultats des dosages effectués sur

des solutions hétérogènes dont les taux x sont échelonnés entre 0 et 2. Trois remarques s'imposent :

- le taux des sels qui précipitent évolue vers une valeur limite, stable, celle du taux isohydrique,
- le précipité obtenu au taux apparent 2, a un taux réel bien supérieur au taux isohydrique. Un excès de base détruit donc le précipité isohydrique,
- le taux réel des solutions X_s est toujours inférieur au taux X_p du précipité.

- I N T E R P R E T A T I O N -

Le fait que l'équivalence ait lieu pour $x < 2$, et que le taux X_p du composé isohydrique varie suivant la nature de l'anion antagoniste (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), suggère que le composé formé est un sel basique du type $\text{Cd}(\text{OH})_{X_p} \text{A}_{(2-X_p)}$, où A représente l'anion [39].

L'alcalinisation, en apportant des ions OH^- , favorise la formation de ces hydroxocomplexes qui se fait progressivement jusqu'à l'obtention d'une macromolécule de degré de condensation élevé, très peu soluble [40]. Le cadmium ayant alors précipité, les ions OH^- ajoutés restent à l'état libre, d'où le saut de pH observé sur les courbes. L'hydroxyde est obtenu en milieu fortement basique, les anions étant alors totalement remplacés par les OH^- .

Ces sels se comportent comme des échangeurs d'anions [41]. Suivant son degré d'affinité pour le précipité, fonction de sa taille et de sa charge, l'anion s'échange plus ou moins rapidement avec les OH^- . Finalement, un équilibre s'établit, et le précipité possède alors une composition différente de celle de l'hydroxyde,

mais relativement stable cependant : la composition "isohydrique". Un excès de base détruit ce précipité, le faisant évoluer vers l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Ainsi l'anion SO_4^{2-} qui possède un potentiel ionique plus élevé que l'anion Cl^- ou NO_3^- , présente une affinité plus grande pour le précipité. Le sulfate sera moins basique que le chlorure ou le nitrate (Tableau IV).

- RECHERCHE DES ESPECES EN SOLUTION ET

DETERMINATION DES CONSTANTES DE POLYMERISATION

1 - CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES.

Nous avons choisi de rechercher les espèces existant en solution à partir des données expérimentales pH, x , fournies par les titrages "à l'équilibre" (Tableaux I, II, III) qui, seuls, sont stables et reproductibles.

De plus, nous devons nous limiter à la zone homogène des réseaux ($M \leq 10^{-3}$ et $0 < x < 0,5$) où le taux réel de la solution est connu. Le taux X_S de la solution en phase hétérogène est entaché d'une erreur trop importante pour permettre des calculs précis.

2 - UTILISATION DE LA THEORIE ISOHYDRIQUE.

Il existe de nombreuses méthodes pour déterminer en milieu homogène, la nature des différentes espèces présentes en solution [42 à 46].

La théorie du "point isohydrique" de CARPÉNI [47,48] permet d'obtenir le degré n de condensation, ou d'association, des formes solubles prépondérantes dans la zone de taux x_i . Le nombre de groupements OH (z) de l'ion M_{nz} est lié à n par : $x_i \sim z/n$.

Or, cette relation ne s'applique qu'au taux réel de la solution, taux que nous ne connaissons pas, en présence de précipité. Cependant, X_p tendant vers la valeur de x_i , on doit avoir en ce point $x_i \sim X_p \sim X_s$.

Il est alors possible d'atteindre la composition des formes en contact avec le précipité (Tableau IV).

Pour les régions de taux $x < x_i$, les solutions correspondantes sont caractérisées par

$$ph < ph_i$$

$$X_s < x_i$$

Elles contiennent donc des espèces moins neutralisées que l'espèce isohydrique, puisque la condensation est liée à l'alcalinité. Ces espèces ont un degré de condensation n , inférieur à celui de l'espèce isohydrique [40].

3 - METHODE PAR APPROXIMATIONS SUCCESSIVES.

Nous avons essayé de rechercher les formes solubles existant avant la précipitation en appliquant une méthode par approximations successives, liée à la détermination simultanée de deux constantes [49].

Le calcul est fait à partir du système d'équations de conservation de la masse

$$M = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=0}^{\infty} n M_{nz} \quad (1)$$

et des fonctions hydroxydes

$$Mx + h - oh = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z M_{nz} \quad (2)$$

Si l'on admet que l'équation globale de formation de l'espèce M_{nz} , à partir du métal est

$$nm \rightleftharpoons M_{nz} + zh$$

la constante de polymérisation et d'acidité de cet équilibre, notée F_{nz} , est

$$F_{nz} = M_{nz} \cdot h^z \cdot m^{-n}$$

Dans l'hypothèse de deux espèces M_{nz} et $M_{n'z'}$, les équations de conservation (1) et (2) s'écrivent :

$$M = m+n \cdot m^n \cdot h^{-z} \cdot F_{nz} + n' \cdot m^{n'} \cdot h^{-z'} \cdot F_{n'z'}$$

$$Mx + h - oh = z \cdot m^n \cdot h^{-z} \cdot F_{nz} + z' \cdot m^{n'} \cdot h^{-z'} \cdot F_{n'z'}$$

Si ces espèces ont des constantes significatives on obtient, connaissant M, x, h et oh et en faisant varier paramétriquement m , une convergence plus ou moins précise des courbes $F_{nz} = f(F_{n'z'})$. (fig. 13).

Il est nécessaire de se placer dans la région des taux et des concentrations en métal où ces espèces sont susceptibles d'exister. Dans ce cas, la valeur de ces constantes est adoptée provisoirement, ce qui permet, dans une nouvelle hypothèse $F_{n''z''}$ de "tester" deux nouveaux couples de constantes $F_{n''z''}$, F_{nz} et $F_{n''z''}$, $F_{n'z'}$.

La validité des résultats obtenus est contrôlée par un calcul "en retour", effectué à partir des équations de conservation. Pour cela on détermine m dans la première équation pour tous les couples de ph et M , par la méthode itérative de Newton, puis on calcule x à partir de la deuxième équation. Les x_{calc} , comparés aux x_{exp} , permettent d'adopter, compléter ou rejeter une hypothèse, suivant que la différence $x_{calc} - x_{exp}$ demeure, ou non, dans les limites d'erreur, estimées à $\Delta x = \pm 0,01$. Les constantes

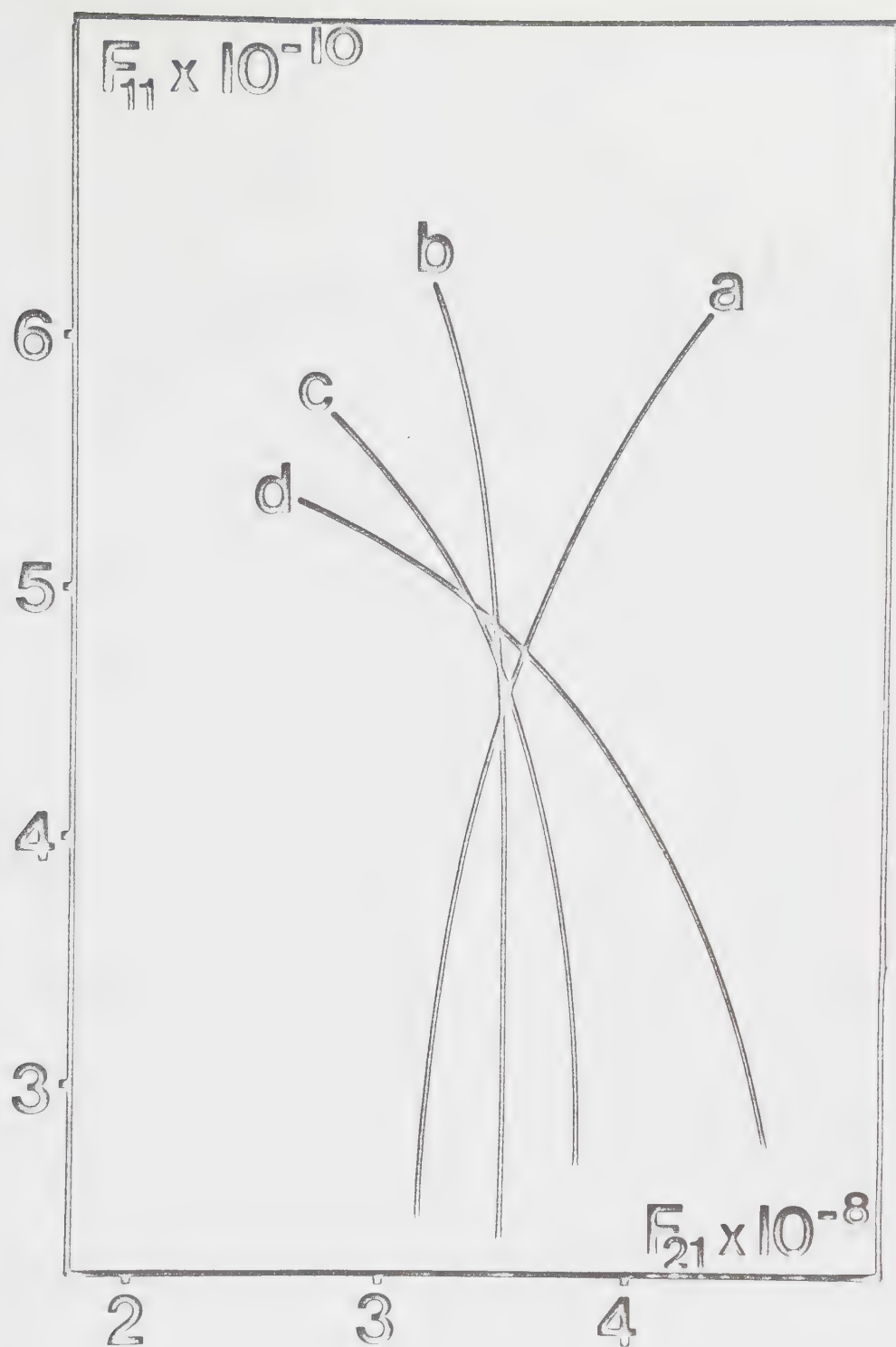


Fig. 13 - Méthode de détermination simultanée de deux constantes .

Hypothèse : F_{11} et F_{21} dans le cas de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $M = 10^{-3}$

a : $\text{ph} = 8,20$

b : $\text{ph} = 8,35$

c : $\text{ph} = 8,45$

d : $\text{ph} = 8,55$

sont ainsi modifiées par approximations successives, jusqu'à l'obtention du meilleur accord entre le réseau expérimental et le réseau calculé.

Le traitement mathématique des résultats expérimentaux nécessitant de longs calculs, nous utilisons une calculatrice électronique (EMD 8-48 , couplée à un APS 480).

4 - RESULTATS.

4.1.- RESEAU DE CdSO_4 DANS $\text{K}_2(\text{SO}_4^{2-})=1 \text{ mol/l}$, A 25°C .

L'analyse de la phase solide, de même que l'abscisse isohydrique indiquent la composition probable de la forme soluble prépondérante (Tableau IV), $n = 5$ représentant le degré maximum de condensation des espèces en solution pour les trois sels de cadmium étudiés.

L'hydrolyse du sel de cadmium que l'on peut représenter par l'équation



libère de l'acide [10]. Le titrage de cet acide fort explique le brusque saut du ph au début des courbes.

La probabilité d'existence de CdOH^+ doit être maximale au taux $x \sim 1$ (fig.14). D'autres formes M_{nz} sont recherchées par la méthode de détermination simultanée de deux constantes. Finalement, l'hypothèse $\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$ peut être retenue.

Un premier calcul en retour, effectué à partir des valeurs des constantes F_{11} et F_{44} ainsi déterminées, fait apparaître un écart $\Delta x > 0,02$. Les courbes calculées dont les paliers se situent à un ph supérieur par rapport aux courbes expérimentales, viennent couper celles-ci aux environs du taux 0,5. C'est probablement l'équivalence d'une troisième espèce $(\text{Cd}_2\text{OH})^{3+}$ telle que $z/n = 0,5$, dont nous déterminons la constante F_{21} .

L'introduction de ce nouveau paramètre dans le calcul en retour permet de mieux rendre compte du réseau expérimental (fig.15).

$$M = m[1+h^{-1} \cdot F_{11}] + 2m^2 \cdot h^{-1} \cdot F_{21} + 4m^4 \cdot h^{-4} \cdot F_{44}$$

$$Mx+h \cdot \text{oh} = m \cdot h^{-1} \cdot F_{11} + m^2 \cdot h^{-1} \cdot F_{21} + 4m^4 \cdot h^{-4} \cdot F_{44}$$

$$\text{d'où } m = \frac{12m^4 h^{-4} F_{44} + 2m^2 h^{-1} F_{21} + M}{16m^3 h^{-4} F_{44} + 4mh^{-1} F_{21} + h^{-1} F_{11} + 1}$$

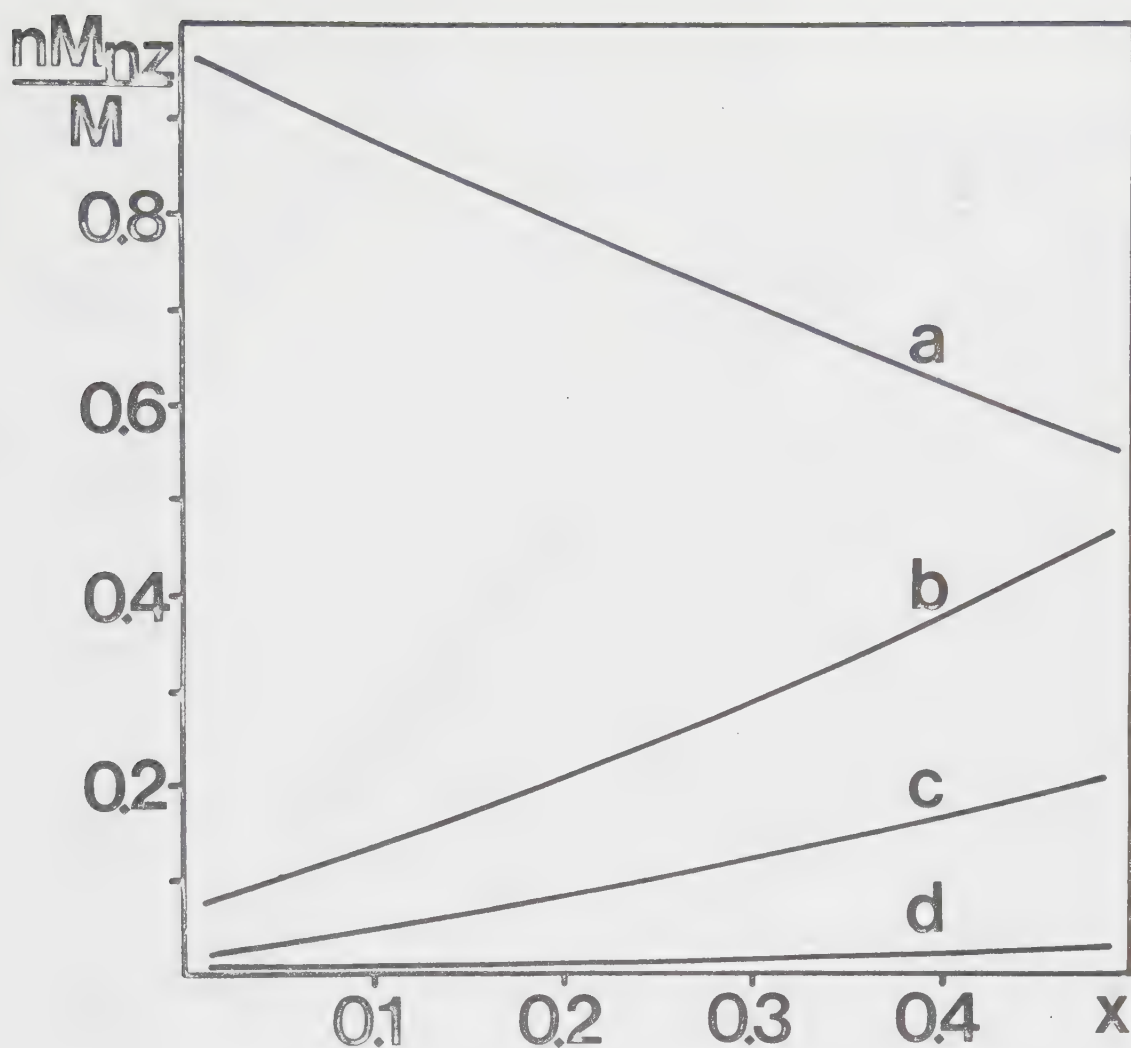


Fig. 14 - Concentrations relatives nM_{nz}/M des espèces ioniques M_{nz} en fonction de x , pour CdSO_4 , dans $\text{K}_2^+(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$, à 25°C . ($M=10^{-3}$).

- a : M_{10}/M
- b : M_{11}/M
- c : $2 M_{21}/M$
- d : $4 M_{44}/M$

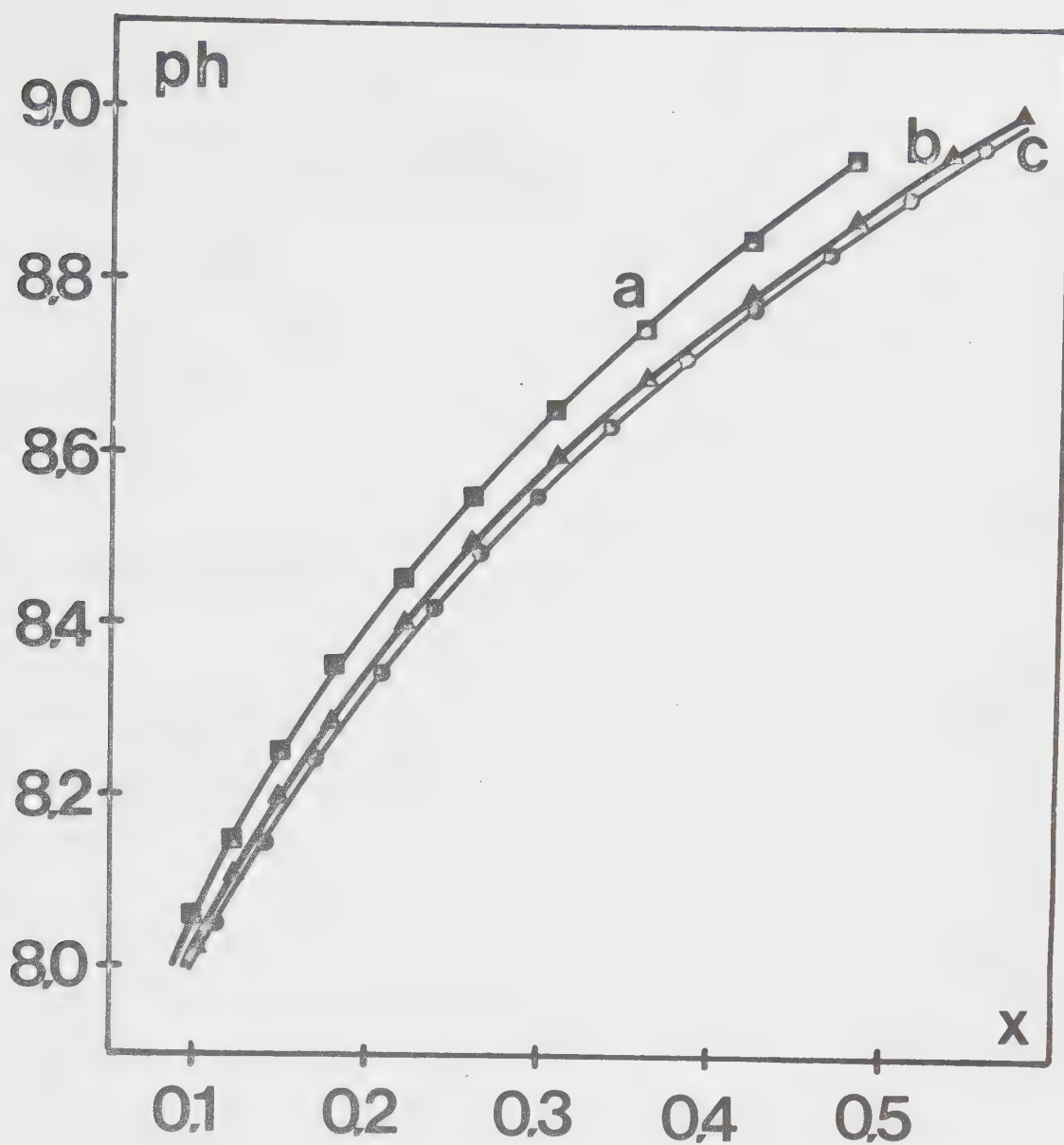


Fig. 15 - Réseau $ph = f(x, M)$ limité à la zone homogène, des courbes de neutralisation de $CdSO_4$ par KOH , dans $K_2^+(SO_4^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$, à $25^\circ C$. Points : valeurs calculées

a : $M = 10^{-3}$

b : $M = 5 \cdot 10^{-4}$

c : $M = 10^{-4}$

$$\text{et } x = \frac{mh^{-1}F_{11} + m^2h^{-1}F_{21} + 4m^4h^{-4}F_{44} - h + oh}{M}$$

Les valeurs des constantes sont consignées dans le Tableau VI.

Les taux calculés (x_{calc}) sont comparés aux taux expérimentaux (x_{exp}) dans le Tableau VII.

4.2.- RESEAUX DE CdCl_2 DANS $\text{K}^+(\text{Cl}^-)=2 \text{ mol/l}$ ET $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ DANS $\text{K}^+(\text{NO}_3^-)=2 \text{ mol/l}$, A 25°C .

Les mêmes espèces sont retrouvées, avec des constantes légèrement différentes dans le cas du chlorure et du nitrate de cadmium.

Les valeurs des constantes sont rassemblées dans le Tableau VI.

Les écarts entre x_{calc} et x_{exp} sont donnés dans les Tableaux VIII et IX.

Les concentrations relatives nM_{nz}/M des espèces ioniques M_{nz} , en fonction de x , pour CdCl_2 et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ sont représentées, respectivement, figures 16 et 17.

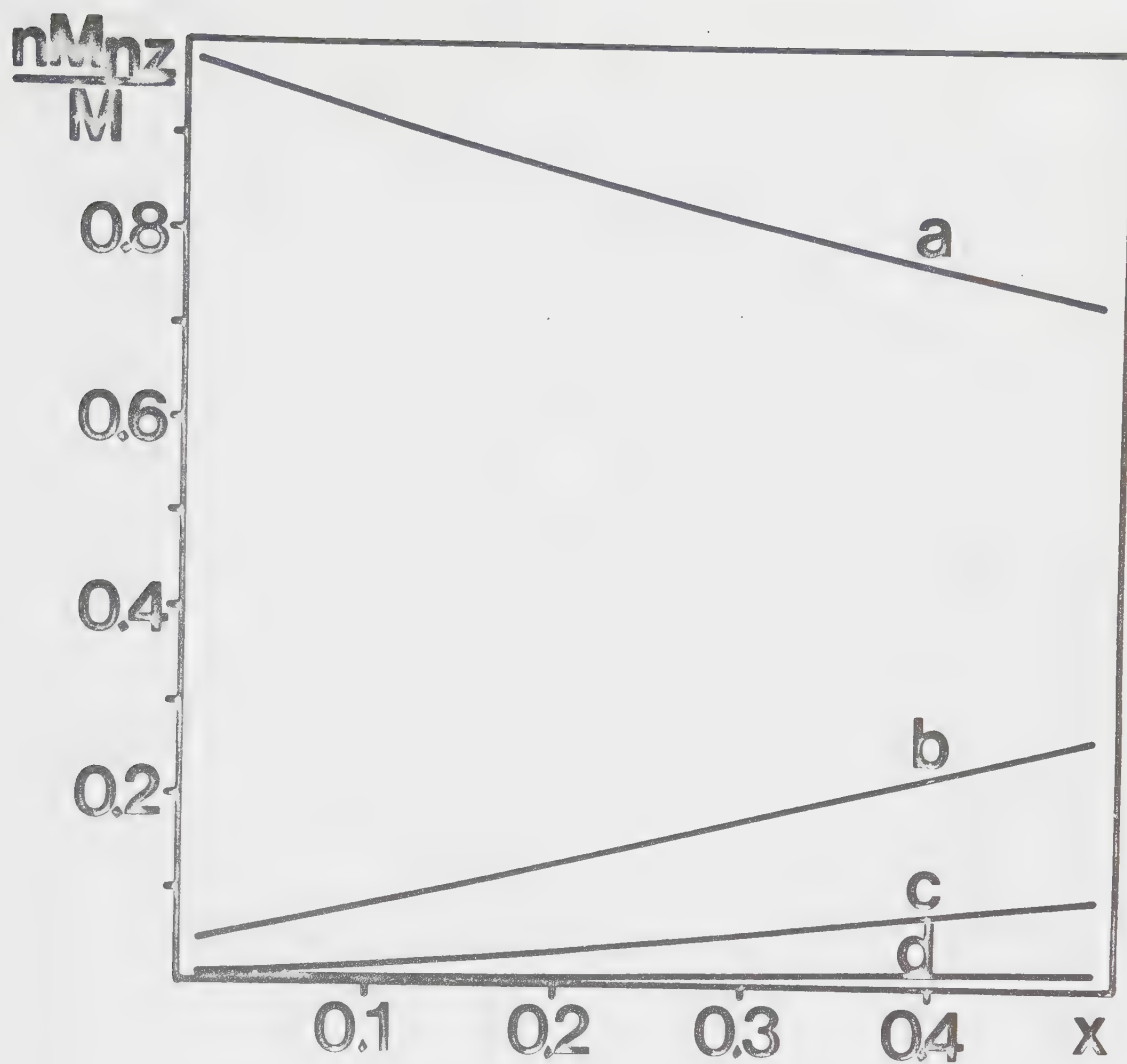


Fig. 16 - Concentrations relatives nM_{nz}/M des espèces ioniques M_{nz} en fonction de x , pour CdCl_2 , dans $\text{K}^+(\text{Cl}^-) = 2 \text{ mol/l}$, à 25°C . ($M=10^{-3}$)

a : M_{10}/M

b : M_{11}/M

c : $2 M_{21}/M$

d : $4 M_{44}/M$

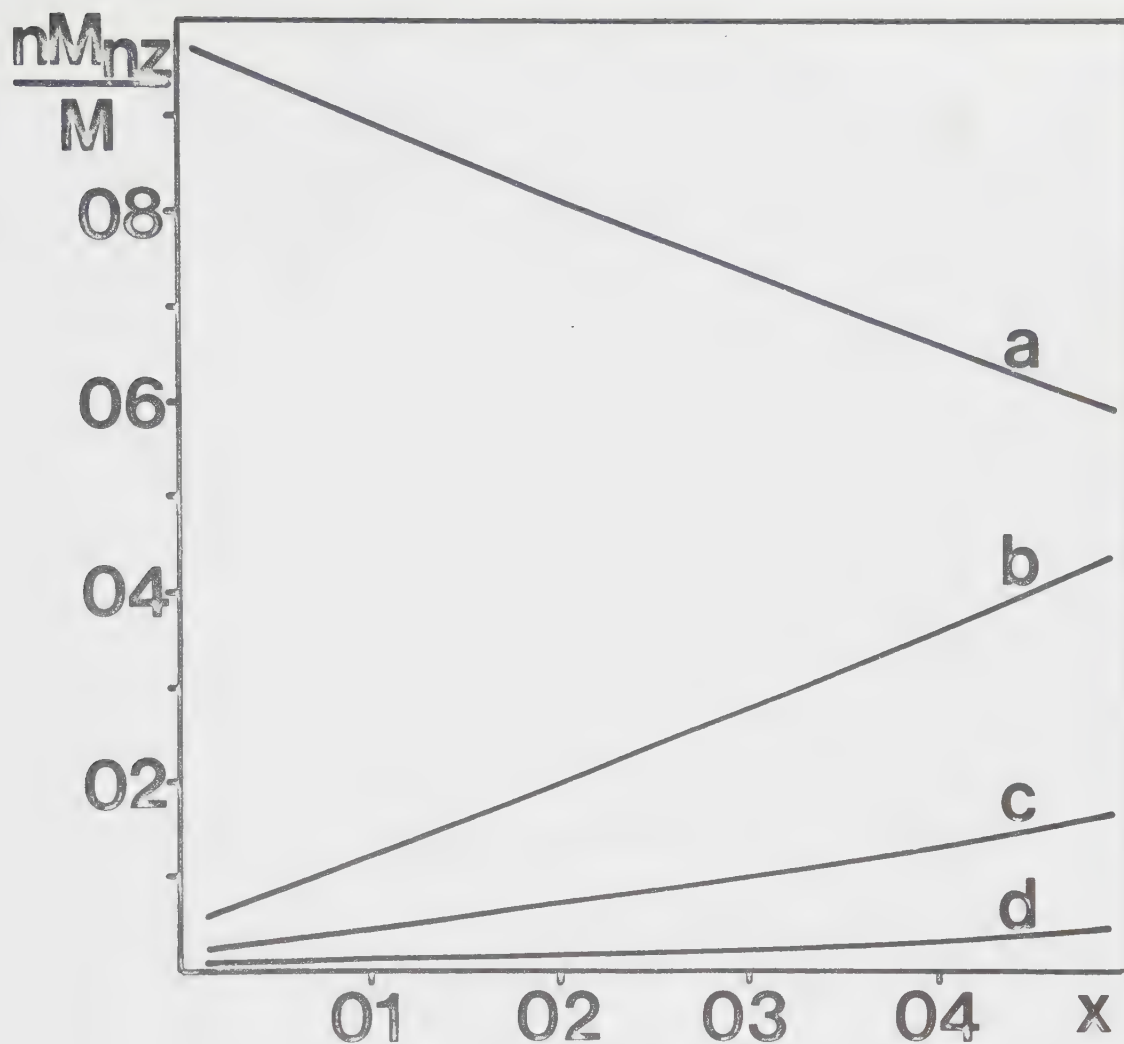


Fig. 17 - Concentrations relatives nM_{nz}/M des espèces ioniques M_{nz} en fonction de x , pour $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans $\text{K}^+(\text{NO}_3^-) = 2 \text{ mol/l}$, à 25°C . ($M=10^{-3}$).

a : M_{10}/M

b : M_{11}/M

c : $2 M_{21}/M$

d : $4 M_{44}/M$

- TABLEAU VI -

Valeurs des constantes F_{nz}

	CdSO ₄	CdCl ₂	Cd(NO ₃) ₂
(CdOH) ⁺	9,73.10 ⁻¹⁰	9,50.10 ⁻¹⁰	4,87.10 ⁻¹⁰
(Cd ₂ OH) ³⁺	2,72.10 ⁻⁸	1,79.10 ⁻⁸	3,42.10 ⁻⁸
[Cd ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	7,50.10 ⁻²⁹	4,15.10 ⁻²⁹	2.10 ⁻²⁸
	s = 3.10 ⁻³	s = 4.10 ⁻³	s = 3,9.10 ⁻³

- TABLEAU VII -

Réseaux $\text{ph} = f(x, M)$ expérimental et calculé.

Titration de CdSO_4 par KOH dans $\text{K}_2(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mol/l}$.

M	ph	x_{exp}	x_{calc}
10^{-4}	8,00	0,091	0,096
	8,10	0,127	0,119
	8,15	0,133	0,132
	8,20	0,148	0,147
	8,25	0,164	0,162
	8,30	0,182	0,179
	8,35	0,201	0,197
	8,40	0,227	0,217
	8,45	0,243	0,238
	8,50	0,268	0,261
	8,55	0,294	0,286
	8,60	0,312	0,312
	8,65	0,341	0,340
	8,70	0,377	0,369
	8,75	0,408	0,400
	8,80	0,436	0,433
	8,85	0,475	0,466
	8,90	0,501	0,502
	8,95	0,541	0,538
	9,00	0,583	0,576
$5 \cdot 10^{-4}$	8,00	0,093	0,095
	8,10	0,118	0,117
	8,15	0,121	0,123
	8,20	0,132	0,136
	8,25	0,147	0,150
	8,30	0,159	0,162
	8,35	0,180	0,183
	8,40	0,202	0,201
	8,45	0,224	0,220
	8,50	0,238	0,241
	8,55	0,259	0,263
	8,60	0,291	0,286
	8,65	0,309	0,311
	8,70	0,343	0,338
	8,75	0,361	0,363
	8,85	0,420	0,421
	8,90	0,448	0,450
	8,95	0,480	0,479

- TABLEAU VII (suite) -

M	ph	x _{exp}	x _{calc}
10 ⁻³	8,00	0,090	0,092
	8,10	0,110	0,108
	8,15	0,123	0,122
	8,20	0,137	0,135
	8,25	0,156	0,149
	8,30	0,162	0,165
	8,35	0,188	0,182
	8,40	0,209	0,199
	8,45	0,221	0,218
	8,50	0,247	0,239
	8,55	0,264	0,261
	8,60	0,283	0,284
	8,65	0,314	0,309
	8,70	0,332	0,335
	8,75	0,361	0,362
	8,80	0,397	0,390
		s = 3.10 ⁻³	

- TABLEAU VIII -

Réseaux $\text{ph} = f(x, M)$ expérimental et calculé.
 Titrage de CdCl_2 par KOH dans $\text{K}^+(\text{Cl}^-) = 2 \text{ mol/l}$.

M	ph	x_{exp}	x_{calc}
10^{-4}	8,00	0,011	0,017
	8,10	0,019	0,022
	8,15	0,021	0,025
	8,20	0,022	0,028
	8,25	0,030	0,031
	8,30	0,032	0,035
	8,35	0,038	0,040
	8,40	0,043	0,043
	8,45	0,047	0,050
	8,50	0,049	0,056
	8,55	0,062	0,063
	8,60	0,068	0,070
	8,65	0,071	0,078
	8,70	0,079	0,088
	8,75	0,103	0,098
	8,80	0,115	0,110
	8,85	0,119	0,123
	8,90	0,133	0,138
	8,95	0,147	0,154
	9,00	0,172	0,173
$5 \cdot 10^{-4}$	9,10	0,210	0,214
	9,20	0,259	0,265
	8,00	0,010	0,011
	8,10	0,012	0,014
	8,15	0,013	0,016
	8,20	0,015	0,018
	8,25	0,021	0,020
	8,30	0,023	0,022
	8,35	0,025	0,025
	8,40	0,027	0,028
	8,45	0,033	0,031
	8,50	0,036	0,034
	8,55	0,043	0,039
	8,60	0,048	0,044

- TABLEAU VIII (Suite) -

M	ph	x_{exp}	x_{calc}
$5 \cdot 10^{-4}$	8,65	0,052	0,049
	8,70	0,054	0,055
	8,75	0,061	0,062
	8,80	0,069	0,067
	8,85	0,072	0,077
	8,90	0,083	0,086
	8,95	0,088	0,096
	9,00	0,105	0,107
	9,10	0,127	0,133
10^{-3}	8,00	0,010	0,013
	8,10	0,012	0,016
	8,15	0,014	0,010
	8,20	0,015	0,017
	8,25	0,017	0,019
	8,30	0,022	0,021
	8,35	0,026	0,024
	8,40	0,027	0,026
	8,45	0,029	0,030
	8,50	0,031	0,033
	8,55	0,033	0,037
	8,60	0,040	0,042
	8,65	0,042	0,047
	8,70	0,048	0,052
	8,75	0,044	0,048
	8,80	0,061	0,066
	8,85	0,073	0,074
	8,90	0,078	0,080
	8,95	0,082	0,093
	9,00	0,088	0,105
$s = 0,54 \cdot 10^{-2}$			

- TABLEAU IX -

Réseaux $\text{ph} = f(x, M)$ expérimental et calculé.Titration de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ par KOH dans $\text{K}^+(\text{NO}_3^-) = 2 \text{ mol/l}$.

M	ph	x_{exp}	x_{calc}
10^{-4}	8,00	0,056	0,054
	8,10	0,063	0,067
	8,15	0,074	0,075
	8,20	0,082	0,084
	8,25	0,093	0,094
	8,30	0,104	0,104
	8,35	0,115	0,116
	8,40	0,130	0,129
	8,45	0,143	0,144
	8,50	0,160	0,159
	8,55	0,181	0,176
	8,60	0,195	0,194
	8,65	0,214	0,215
	8,70	0,242	0,237
	8,75	0,261	0,260
	8,80	0,290	0,286
	8,85	0,321	0,314
	8,90	0,350	0,344
	8,95	0,382	0,376
	9,00	0,410	0,411
$5 \cdot 10^{-4}$	8,00	0,051	0,050
	8,10	0,060	0,063
	8,15	0,072	0,070
	8,20	0,073	0,078
	8,25	0,079	0,087
	8,30	0,088	0,097
	8,35	0,101	0,108
	8,40	0,110	0,119
	8,45	0,129	0,132
	8,50	0,142	0,147
	8,55	0,160	0,162
	8,60	0,169	0,179
	8,65	0,193	0,196
	8,70	0,208	0,217
	8,75	0,231	0,238
	8,80	0,257	0,260
	8,85	0,352	0,351
	8,90	0,357	0,359

- TABLEAU IX (suite) -

M	ph	x_{exp}	x_{calc}
10^{-3}	8,00	0,044	0,043
	8,10	0,060	0,056
	8,15	0,061	0,062
	8,20	0,070	0,068
	8,25	0,081	0,077
	8,30	0,093	0,086
	8,35	0,097	0,096
	8,40	0,112	0,107
	8,45	0,116	0,120
	8,50	0,135	0,134
	8,55	0,150	0,149
		$s = 3,9 \cdot 10^{-3}$	

- D I S C U S S I O N -

Il ressort des calculs et de la comparaison des concentrations relatives des espèces (fig.14,16,17), que la constante la plus significative, avant la précipitation, est F_{11} .

D'autre part, l'anion ne semble pas être déterminant dans la formation des espèces. Ceci est confirmé à la fois, par la théorie isohydrique et l'analyse des précipités, qui indiquent la même forme prépondérante, de même degré de condensation, quel que soit le sel étudié.

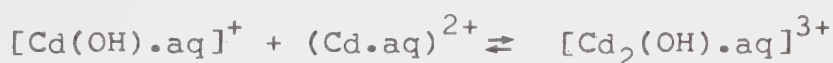
Les hydroxocomplexes polynucléaires prendraient naissance sans la participation de l'anion, mais par l'intermédiaire de liaisons OH, obtenues par déprotonation, de molécules d'eau liées à l'atome métallique central [50,51,52], l'alcalinisation favorisant ensuite la formation d'espèces de degré de condensation élevé.

Les équilibres suivants peuvent être envisagés :

- le cation $(\text{Cd}.\text{aq})^{2+}$, acide au sens de BRONSTED, se dissocie:



- l'hydroxocation $[\text{Cd}(\text{OH}).\text{aq}]^+$ s'associe d'abord avec le cation $(\text{Cd}.\text{aq})^{2+}$:



puis avec lui-même:



L'espèce $[\text{Cd}_4(\text{OH})_4.\text{aq}]^{4+}$ est indiquée dans les travaux de BIEDERMANN et CIAVATTA [53]. Son influence, faible, améliore toutefois légèrement l'écart déjà satisfaisant du réseau calculé par rapport au réseau expérimental.

- le degré de condensation croît à mesure que la concentration des ions OH^- augmente, jusqu'à précipitation:



Les dissociations successives du pentamère dont l'existence est indiquée par la position du point isohydrique, donnent l'espèce $[\text{Cd}_5(\text{OH})_9.\text{aq}]^+$ que nous avons isolée (cf. tableau V).

3ème P A R T I E

ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES DU CADMIUM
AVEC DES ANIONS D'ACIDES ORGANIQUES

oooooooooooooooo

Les ligands mis en oeuvre dans cette troisième partie sont des formes dissociées d'acides organiques (cf. notations) :

-ion lactate : $L_{11}(=\text{Lact}^-)$

-ions hydrogéntartrate : $L_{11}(=\text{HTar}^-)$ et tartrate :
 $L_{12}(=\text{Tar}^{2-})$

-ion malonate : $L_{12}(=\text{Mal}^{2-})$

-ion thiomalate : $L_{13}(=\text{Thiom}^{3-})$.

La méthode potentiométrique étant trop rarement utilisée par les chercheurs, il nous a paru intéressant d'étudier l'évolution de ces systèmes par potentiométrie dans les conditions décrites dans le Tableau I, et de déterminer les constantes de formation des complexes. La possibilité d'utiliser une électrode à amalgame de cadmium pour mesurer directement la concentration du cadmium libre augmente, ici, l'intérêt de cette méthode.

Le calcul des constantes est fait grâce à un programme par régression non linéaire pondérée sur ordinateur IBM 1130.

- R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X -

=====

Les réseaux $ph=f(x,M,L)$ des systèmes étudiés représentés sur les figures 1 à 4, sont tracés à partir des données expérimentales consignées dans les tableaux III à IV. On titre par la soude, des solutions contenant des quantités connues de perchlorate de cadmium et de ligand (Tableau I) . Des essais préalables ont permis, d'une part, de déterminer les concentrations de l'acide qui ne donnent pas lieu à des phénomènes d'association du monomère, et d'autre part d'avoir une concentration en métal permettant d'envisager raisonnablement l'existence, d'espèces polynucléaires. Chacune des courbes est caractérisée par le rapport $R=M/L$.

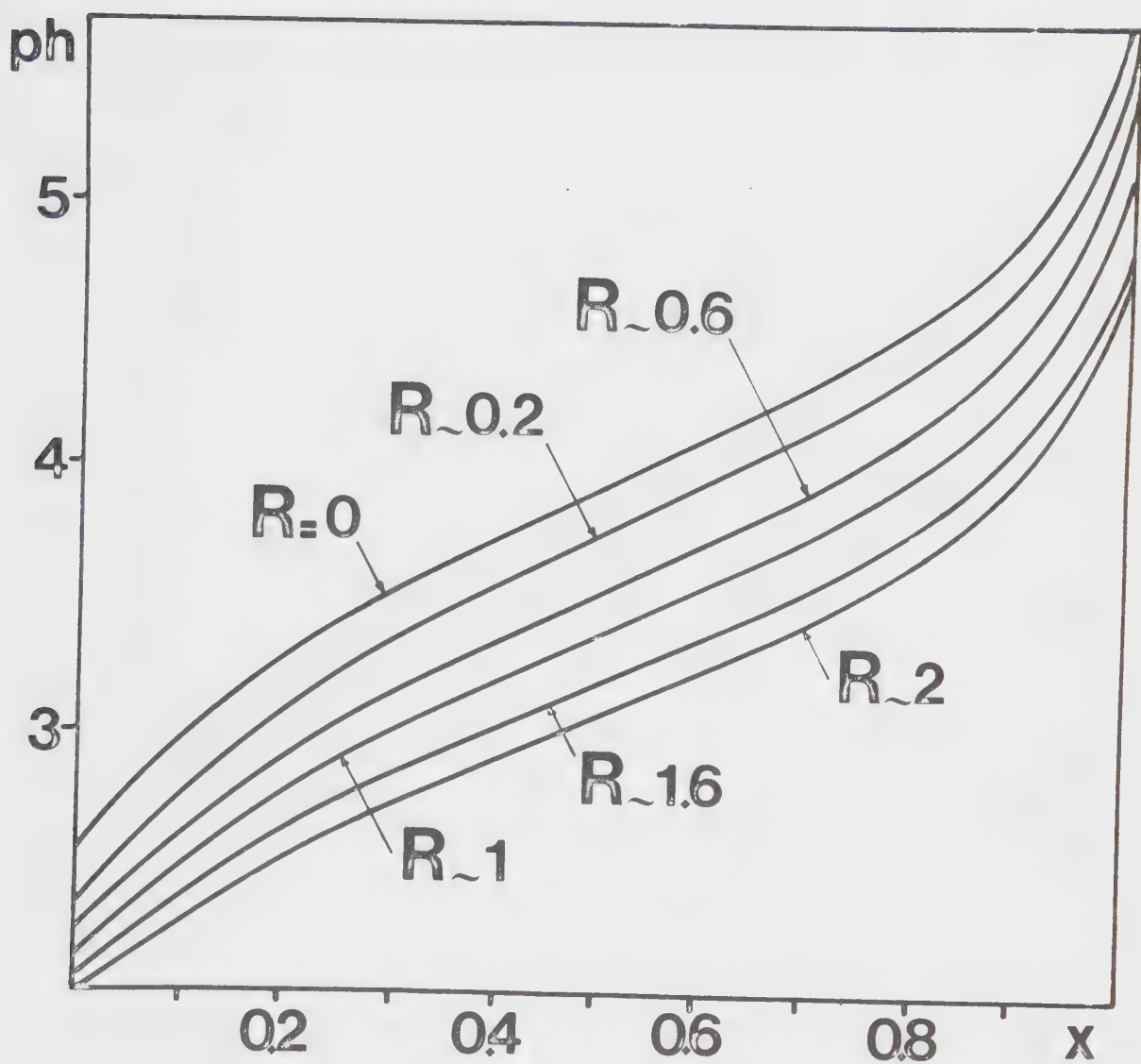


Fig. 1 - Réseau $\text{ph} = f(x, M, L)$ de courbes de neutralisation du système Cd-acide lactique, par NaOH, dans $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l}$, à 25°C ($R = M/L$).

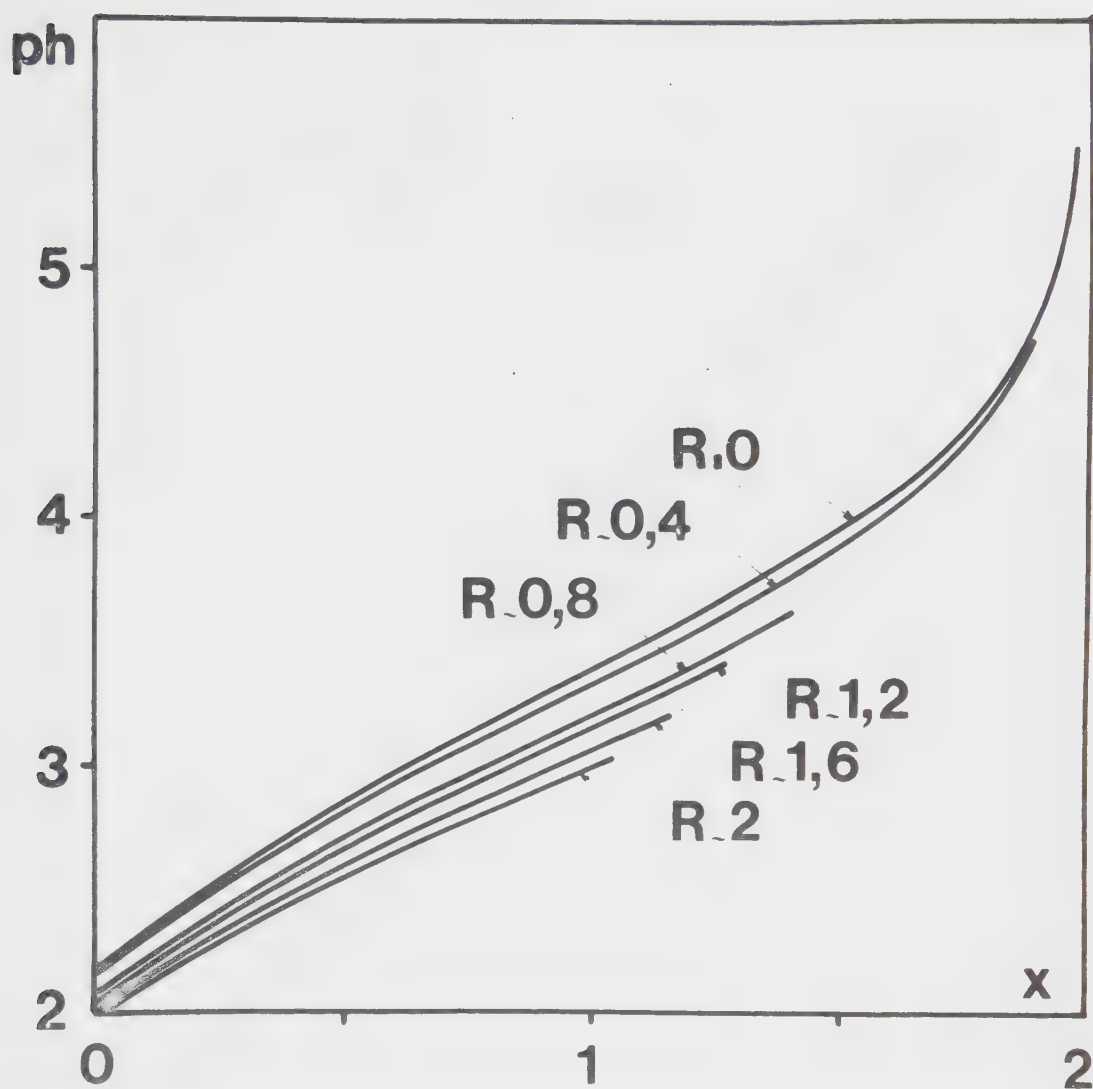


Fig. 2 - Réseau $\text{ph} = f(x, M, L)$ de courbes de neutralisation du système Cd-acide tartrique, par NaOH, dans $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l}$, à 25°C . ($R = M/L$).

Les courbes sont interrompues lorsque le phénomène de précipitation apparaît.

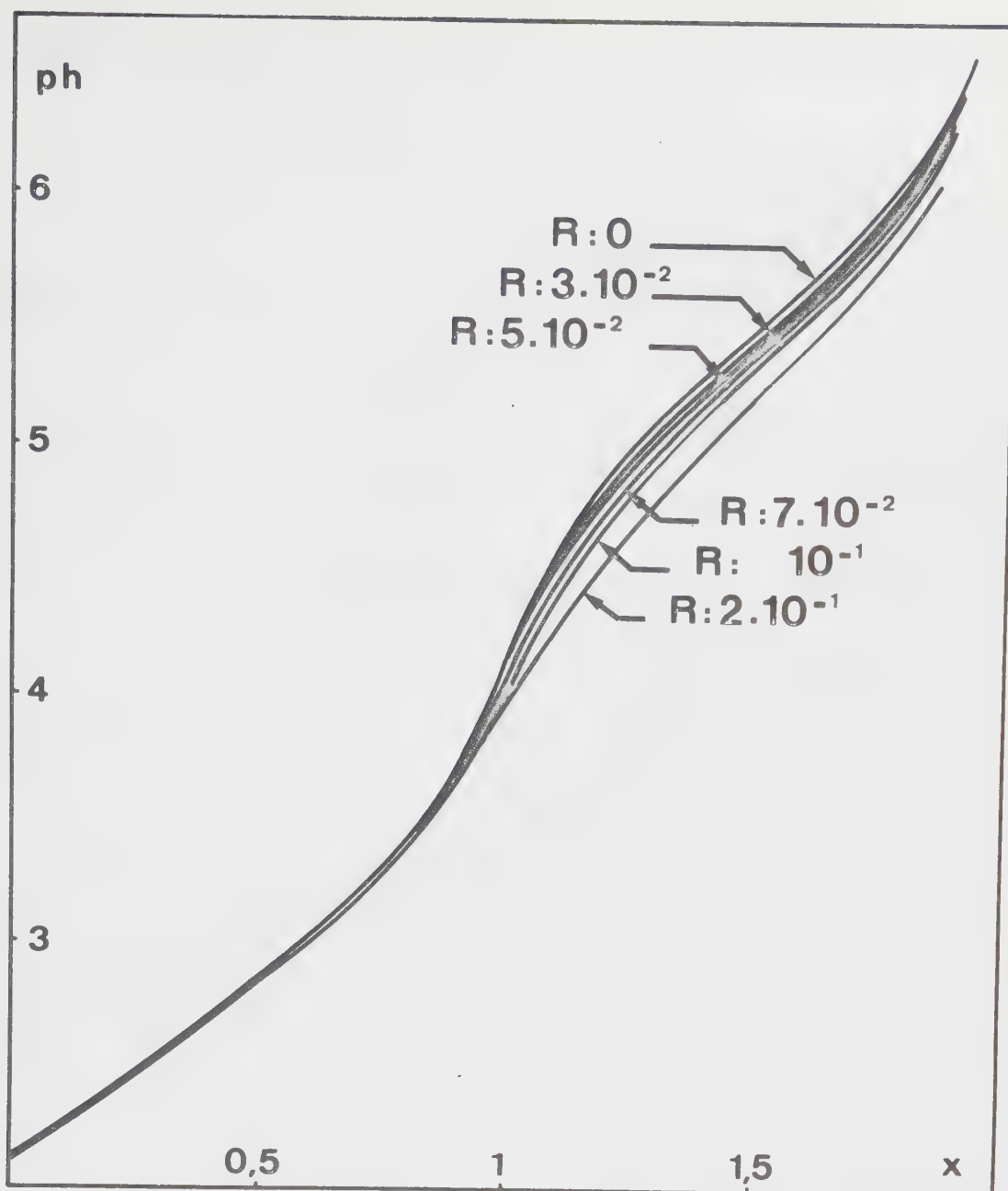


Fig. 3 - Réseau $\text{ph} = f(x, M, L)$ de courbes de neutralisation du système Cd-acide malonique, par NaOH, dans $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l}$, à 25°C . ($R = M/L$).

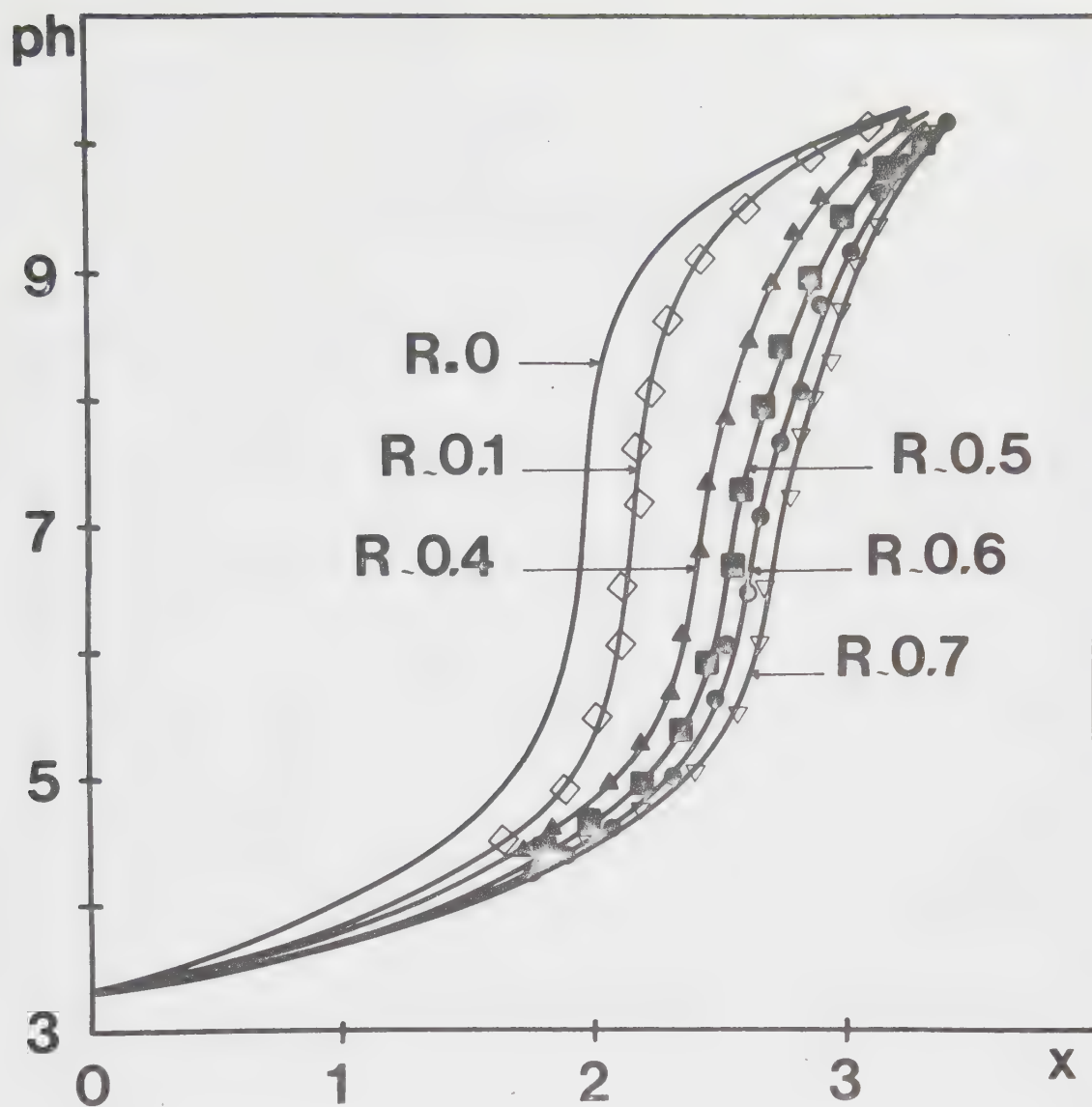


Fig. 4 - Réseau $ph = f(x, M, L)$ de courbes de neutralisation du système Cd-acide thiomalique, par NaOH, dans $Na^+(ClO_4^-) = 1 \text{ mol/l}$, à 25°C . ($R = M/L$).

- TABLEAU I -

Conditions Expérimentales.

Acides	Concentrations analytiques M	Concentrations analytiques L	Milieu $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-)$	t°C
lactique	0,02 à 0,2	0,1	3mol/l pke=14,21	25°C
tartrique	0,02 à 0,1	$5 \cdot 10^{-2}$	3mol/l	25°C
malonique	$1,5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	3mol/l	25°C
thiomalique	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5,75 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	1mol/l pke=13,77	25°C

La courbe de l'acide seul ($R=O$), en solution diluée, permet de déterminer, approximativement, la (ou les) constante d'ionisation :

-graphiquement, dans le cas d'un mono-acide, pour lequel à la demi-neutralisation on a $\text{pk}_{11}=\text{ph}$,

-par détermination simultanée à partir des équations de conservation (cf.Chap.II), dans le cas d'un polyacide, lorsque les pk_{1z} , trop rapprochés, ne permettent pas de détermination graphique correcte des constantes (exemple : acide tartrique).

Un calcul par régression non linéaire [54] donne les valeurs définitives : Tableau II.

- TABLEAU II -

Constantes d'ionisation

(*) nos valeurs.

Acides	pK_{12}			$t^{\circ}C$	Milieu	Référ.
	pK_{11}	pK_{12}	pK_{13}			
lactique	3,91			25°	NaClO ₄ 3 mol/l	(*)
	3,86			25°	eau	[55]
tartrique	2,95	3,84		25°	NaClO ₄ 3 mol/l	(*)
	2,85	4,34		25°	?	[19]
	3,03	4,37		25°	eau	[56]
malonique	1,82	4,49		25°	NaClO ₄ 3 mol/l	(*)
	2,86	5,70		25°	eau	[57]
thiomalique	3,11	4,35	9,68	25°	NaClO ₄ 1 mol/l	(*)
	3,50	4,88	10,02	25°	NaClO ₄ 3 mol/l	[58]

Système Cd-acide lactique

Réseaux $\text{ph} = f(x, M, L)$ et $\text{pCd} = f(x, M, L)$ expérimentaux et calculés.

M = concentration analytique du métal (en mol/l)
L = concentration analytique de l'acide (en mol/l)

$R = \frac{M}{L}$	<u>Valeurs expérimentales</u> $\text{Na}^+ (\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l} \quad 25^\circ\text{C}$			<u>Valeurs calculées</u>		
	ph	x	pm	x	pm	
M = 0,02	2,65	0,059	1,772	0,059	1,713	
	2,90	0,127	1,851	0,128	1,820	
	3,30	0,270	1,916	0,270	1,885	
L = 0,1	3,60	0,417	2,102	0,418	2,113	
	3,90	0,563	2,139	0,564	2,126	
	4,00	0,632	2,210	0,632	2,164	
R = 0,2	4,30	0,773	2,268	0,774	2,247	
	4,50	0,842	2,352	0,844	2,331	
M = 0,06	2,50	0,071	1,270	0,071	1,230	
	2,70	0,140	1,291	0,141	1,272	
	2,90	0,214	1,341	0,215	1,363	
L = 0,1	3,10	0,288	1,358	0,289	1,384	
	3,25	0,361	1,421	0,363	1,409	
	3,65	0,571	1,492	0,571	1,397	
R = 0,6	3,80	0,642	1,556	0,642	1,503	
	4,10	0,774	1,608	0,774	1,579	
	4,30	0,841	1,683	0,843	1,712	
M = 0,1	2,40	0,070	1,037	0,070	1,042	
	2,60	0,149	1,043	0,149	1,046	
	2,80	0,225	1,103	0,226	1,084	
R = 1	3,10	0,370	1,115	0,370	1,100	

- TABLEAU III (suite) -

R = $\frac{M}{L}$	Valeurs expérimentales			Valeurs calculées	
	ph	x	pm	x	pm
R = 1	3,50	0,578	1,233	0,579	1,239
	3,65	0,649	1,242	0,651	1,216
	3,75	0,715	1,320	0,715	1,395
	3,95	0,780	1,256	0,782	1,372
	4,95	0,972	1,365	0,978	1,379
M = 0,16 L = 0,1 R = 1,6	2,25	0,064	0,825	0,065	0,835
	2,45	0,142	0,853	0,142	0,821
	2,65	0,219	0,855	0,220	0,874
	2,90	0,359	0,892	0,360	0,832
	3,15	0,497	0,993	0,497	0,971
	3,30	0,568	1,010	0,569	1,009
	3,55	0,708	0,982	0,711	0,979
	3,70	0,768	0,995	0,769	0,991
	3,90	0,837	1,015	0,841	1,018
	4,65	0,964	1,052	0,983	1,057
	2,15	0,050	0,721	0,050	0,697
	2,35	0,132	0,732	0,132	0,730
	2,65	0,277	0,756	0,277	0,771
M = 0,2 L = 0,1 R = 2	2,80	0,350	0,743	0,350	0,741
	2,95	0,422	0,791	0,423	0,784
	3,20	0,557	0,823	0,557	0,827
	3,45	0,696	0,855	0,696	0,880
	3,60	0,761	0,870	0,763	0,902
	3,80	0,829	0,889	0,833	0,872

Système Cd-acide tartrique

Réseaux $ph = f(x, M, L)$ et $pCd = f(x, M, L)$ expérimentaux et calculés.

M = concentration analytique du métal (en mol/l).
L = concentration analytique de l'acide (en mol/l).

R = $\frac{M}{L}$	<u>Valeurs expérimentales</u> $Na^+(ClO_4^-) = 3 \text{ mol/l} - 25^\circ C$			<u>Valeurs calculées</u>	
	ph	x	pm	x	pm
M = 0,02 L = 0,05 R = 0,4	2,40	0,160	$0,167 \cdot 10^{-1}$	0,197	$0,177 \cdot 10^{-1}$
	2,50	0,266	0,178 "	0,269	0,172 "
	2,75	0,468	0,168 "	0,472	0,158 "
	2,90	0,607	0,136 "	0,609	0,148 "
	3,00	0,660	0,157 "	0,667	0,142 "
	3,10	0,803	0,129 "	0,807	0,134 "
	3,20	0,860	0,112 "	0,861	0,128 "
	3,25	0,955	0,133 "	0,960	0,123 "
	3,50	1,205	0,103 "	1,211	0,106 "
	3,75	1,431	$0,855 \cdot 10^{-2}$	1,434	$0,925 \cdot 10^{-2}$
	4,00	1,614	0,846 "	1,618	0,820 "
	4,50	1,846	0,728 "	1,850	0,703 "
M = 0,04 L = 0,05 R = 0,8	2,40	0,225	$0,369 \cdot 10^{-1}$	0,236	$0,357 \cdot 10^{-1}$
	2,50	0,315	0,343 "	0,315	0,347 "
	2,75	0,535	0,228 "	0,535	0,322 "
	2,90	0,683	0,365 "	0,682	0,305 "
	3,10	0,890	0,288 "	0,891	0,280 "
	3,25	1,045	0,274 "	1,050	0,262 "
	3,50	1,300	0,226 "	1,300	0,233 "

TABLEAU IV (suite) -

R = $\frac{M}{L}$	Valeurs expérimentales			Valeurs calculées	
	ph	x	pm	x	pm
M = 0,06 L = 0,05 R = 1,2	2,40	0,256	0,442.10 ⁻¹	0,273	0,535.10 ⁻¹
	2,50	0,354	0,510 "	0,357	0,524 "
	2,75	0,589	0,493 "	0,590	0,490 "
	2,90	0,742	0,500 "	0,745	0,467 "
	3,00	0,834	0,452 "	0,833	0,454 "
	3,10	0,956	0,427 "	0,961	0,435 "
	3,20	1,040	0,419 "	1,070	0,423 "
	3,25	1,115	0,408 "	1,122	0,412 "
M = 0,08 L = 0,05 R = 1,6	2,40	0,305	0,715 "	0,307	0,721 "
	2,50	0,396	0,713 "	0,395	0,703 "
	2,75	0,645	0,658 "	0,642	0,662 "
	2,90	0,805	0,642 "	0,799	0,635 "
	3,00	0,925	0,623 "	0,918	0,617 "
	3,10	1,020	0,590 "	1,018	0,598 "
	3,20	1,163	0,576 "	1,167	0,580 "
	3,25	1,180	0,581 "	1,180	0,572 "
M = 0,1 L = 0,05 R = 2	2,40	0,360	0,930 "	0,338	0,900 "
	2,50	0,438	0,871 "	0,430	0,884 "
	2,75	0,685	0,847 "	0,682	0,838 "
	2,90	0,849	0,820 "	0,845	0,808 "
	3,00	0,996	0,777 "	0,956	0,787 "
	3,10	1,067	0,842 "	1,066	0,767 "

Système Cd-acide malonique

Réseaux $ph = f(x, M, L)$ et $pCd = f(x, M, L)$ expérimentaux et calculés.

M = concentration analytique du métal (en mol/l).

L = concentration analytique de l'acide (en mol/l).

$R = \frac{M}{L}$	Valeurs expérimentales $Na^+(ClO_4^-) = 3 \text{ mol/l} - 25^\circ C$			Valeurs calculées	
	ph	x	pm	x	pm
$M = 0,14 \cdot 10^{-2}$ $L = 5 \cdot 10^{-2}$ $R = 3 \cdot 10^{-2}$	4,60	1,112	3,146	1,117	3,118
	4,70	1,146	3,194	1,138	3,157
	4,80	1,182	3,272	1,179	3,320
	4,90	1,218	3,318	1,209	3,345
	5,00	1,267	3,423	1,259	3,421
	5,20	1,364	3,580	1,364	3,561
	5,30	1,418	3,679	1,420	3,702
	5,40	1,474	3,771	1,478	3,789
	5,45	1,503	3,803	1,518	3,792
	5,50	1,533	3,832	1,529	3,647
	5,70	1,642	4,013	1,640	4,022
	5,80	1,692	4,085	1,693	4,079
$M = 0,24 \cdot 10^{-2}$ $L = 5 \cdot 10^{-2}$ $R = 5 \cdot 10^{-2}$	4,60	1,122	2,941	1,131	2,937
	4,70	1,157	2,976	1,162	2,952
	4,80	1,196	3,103	1,193	3,127
	4,90	1,238	3,181	1,222	3,161
	5,00	1,283	3,237	1,275	3,254
	5,20	1,378	3,431	1,387	3,417
	5,40	1,490	3,578	1,495	3,582
	5,60	1,603	3,769	1,599	3,972
	5,80	1,704	3,870	1,703	3,776

- TABLEAU V (suite) -

R = $\frac{M}{L}$	Valeurs expérimentales			Valeurs calculées	
	ph	x	pm	x	pm
M = $0,34 \cdot 10^{-2}$ L = $5 \cdot 10^{-2}$ R $\sim 7 \cdot 10^{-2}$	4,60	1,139	2,831	1,136	2,802
	4,80	1,206	2,937	1,214	2,919
	5,00	1,296	3,122	1,295	3,087
	5,20	1,398	3,261	1,395	3,285
	5,40	1,507	3,443	1,507	3,471
	5,60	1,615	3,602	1,621	3,609
	5,80	1,716	3,709	1,712	3,678
M = $0,48 \cdot 10^{-2}$ L = $5 \cdot 10^{-2}$ R $\sim 0,1$	4,60	1,153	2,692	1,159	2,672
	4,80	1,233	2,793	1,226	2,831
	5,00	1,320	2,971	1,317	2,925
	5,20	1,422	3,125	1,417	3,115
	5,40	1,530	3,277	1,528	3,317
	5,60	1,635	3,425	1,640	3,446
	5,80	1,732	3,527	1,728	3,501
M = $0,97 \cdot 10^{-2}$ L = $5 \cdot 10^{-2}$ R $\sim 0,2$	4,60	1,215	2,410	1,219	2,385
	4,80	1,297	2,552	1,301	2,514
	5,00	1,393	2,667	1,386	2,679
	5,20	1,493	2,838	1,487	2,817
	5,40	1,593	2,951	1,599	2,927
	5,60	1,694	3,072	1,682	3,124
	5,70	1,738	3,102	1,750	3,115

- TABLEAU VI -

Système Cd-acide thiomalique.

Réseau: $\text{ph} = f(x, M, L)$ expérimental et calculé.

$\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 1 \text{ mol/l}$ - 25°C

M = concentration analytique du métal (en mol/l).

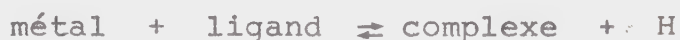
L = concentration analytique de l'acide (en mol/l).

$R = \frac{M}{L}$	ph	x_{exp}	x_{calc}
$M = 10^{-4}$ $L = 1,62 \cdot 10^{-3}$ $R \sim 0,1$	4,65	1,709	1,717
	4,85	1,828	1,855
	5,00	1,912	1,911
	5,30	2,019	1,996
	5,75	2,086	2,079
	6,45	2,129	2,119
	6,65	2,143	2,117
	6,85	2,148	2,136
	7,70	2,201	2,221
	7,90	2,215	2,246
	8,40	2,272	2,282
	9,10	2,420	2,440
	9,40	2,554	2,556
	10,00	2,963	2,932
$M = 3 \cdot 10^{-4}$ $L = 1,62 \cdot 10^{-3}$ $R \sim 0,4$	4,75	1,954	2,006
	5,30	2,235	2,236
	5,75	2,321	2,322
	6,60	2,397	2,374
	6,90	2,425	2,396
	7,30	2,476	2,451
	7,60	2,527	2,507
	7,85	2,577	2,552
	8,70	2,718	2,741
	9,50	2,906	2,864

- TABLEAU VI (suite) -

$R = \frac{M}{L}$	ph	x_{exp}	x_{calc}
$M = 4 \cdot 10^{-4}$ $L = 1,62 \cdot 10^{-3}$ $R \sim 0,5$	4,75 4,85 5,15 5,50 5,75 5,95 6,20 6,90 7,50 7,70 8,20	2,064 2,139 2,284 2,387 2,426 2,460 2,491 2,543 2,629 2,676 2,766	2,069 2,129 2,291 2,391 2,444 2,449 2,455 2,530 2,634 2,655 2,781
$M = 5 \cdot 10^{-4}$ $L = 1,62 \cdot 10^{-3}$ $R \sim 0,6$	5,00 5,60 6,00 6,40 6,80 7,60 8,65	2,319 2,496 2,570 2,607 2,641 2,749 2,941	2,296 2,536 2,569 2,614 2,652 2,790 2,943
$M = 5,7 \cdot 10^{-4}$ $L = 1,62 \cdot 10^{-3}$ $R \sim 0,7$	4,65 5,40 6,00 6,40 6,95 7,50 7,90	2,122 2,542 2,644 2,685 2,738 2,817 2,870	2,151 2,500 2,648 2,670 2,750 2,793 2,898

Pour les valeurs de R supérieures à zéro, les courbes expérimentales correspondantes s'écartent d'autant plus de la courbe de l'acide seul que la concentration en métal est plus importante. Ce phénomène s'explique par l'existence de complexes en solution ; l'abaissement de pH, en présence de métal, est dû au déplacement de l'équilibre :



dans le sens $\rightarrow$ par combinaison du ligand avec l'ion métallique[59].

Le système Cd-acide malonique ne présentant cet écartement des courbes que pour les taux $1 < x < 2$, nous considérons le ligand sous sa forme prépondérante L_{12} (Mal^{2-}). De même, le système Cd-acide thiomalique présentant un écartement maximum des courbes pour $2 < x < 3$, nous considérons le ligand sous sa forme prépondérante L_{13} (Thiom^{3-}). Enfin, pour le système Cd-acide tartrique, les deux formes ionisées L_{11} (HTar^-), et L_{12} (Tar^{2-}) du ligand sont envisagées entre les taux 0 et 2.

- RESEAUX SEMI-EXPERIMENTAUX -

Il est possible de définir le nombre moyen de coordi-
nats Y fixés par atome métallique, connaissant la concen-
tration des différentes formes libres de l'acide [48]

$$Y = \frac{L - 1}{M} \quad (1)$$

Des équations de conservation de la masse et des
charges :

$$M = m + \sum_{11}^{nq} n M_n (L_{1z})_q = m + \sum_{11}^{nq} n K^*_{nq} \cdot m^n \cdot l_{1z}^q \quad (2)$$

$$L = 1 + \sum_{11}^{nq} q M_n (L_{1z})_q = 1 + \sum_{11}^{nq} q K^*_{nq} \cdot m^n \cdot l_{1z}^q \quad (3)$$

$$Lx + h - ke/h = \sum_1^z z l_{1z} + z \sum_{11}^{nq} q M_n (L_{1z})_q = \sum_1^z z l_{1z} + z \sum_{11}^{nq} q K^*_{nq} \cdot m^n \cdot l_{1z}^q \quad (4)$$

on en tire l'expression

$$L(z-x) - h + ke/h = z l_{10} + (z-1) l_{11} + (z-2) l_{12} + \dots \\ + 2 l_{1z}(z-2) + l_{1z}(z-1)$$

qui peut encore s'écrire, en fonction des constantes de
dissociation de l'acide

$$L(z-x)-h+ke/h=l_{1z}[zh^z/k^*_{1z}+(z-1)h^{z-1}k_{11}/k^*_{1z}+(z-2)h^{z-2}k^*_{12}/k^*_{1z} \\ + \dots + 2h^2k^*_1(z-2)/k^*_{1z}+h/k_{1z}]$$

d'où

$$l_{1z} = \frac{L(z-x) - h + ke/h}{zh^z/k^*_{1z} + (z-1)h^{z-1}k_{11}/k^*_{1z} + (z-2)h^{z-2}k^*_{12}/k^*_{1z} + \dots + h/k_{1z}} \quad (5)$$

Et puisque $l = \sum_0^z l_{1z}$ (cf. notations),

on a

$$l = l_{10} + l_{11} + l_{12} + \dots + l_{1(z-2)} + l_{1(z-1)} + l_{1z} \\ l = l_{10}(1 + k_{11}/h + k^*_{12}/h^2 + \dots + k^*_1(z-2)/h^{z-2} \\ + k^*_{1(z-1)}/k^{z-1} + k^*_{1z}/h^z)$$

ou bien, encore

$$l = l_{1z} [h^z/k^*_{1z} + h^{z-1} \cdot k_{11}/k^*_{1z} + h^{z-2} \cdot k^*_{12}/k^*_{1z} + \dots \\ + h^2/(k_{1z}k_{1(z-1)}) + h/k_{1z} + 1]$$

d'où, d'après (1)

$$Y = [L - l_{1z}(h^z/k^*_{1z} + h^{z-1}k_{11}/k^*_{1z} + \dots + h/k_{1z} + 1)]/M$$

Dans le cas où des complexes mononucléaires ML_q sont seuls présents, les courbes de formation $Y=(pl_{1z}, M, L)$ sont confondues [60] (figures 5 et 6). Elles permettent de déterminer les espèces, ainsi que les valeurs approchées des constantes de formation successives des différents complexes [61,62] $ML, ML_2 \dots ML_{q-1}, ML_q$, soit

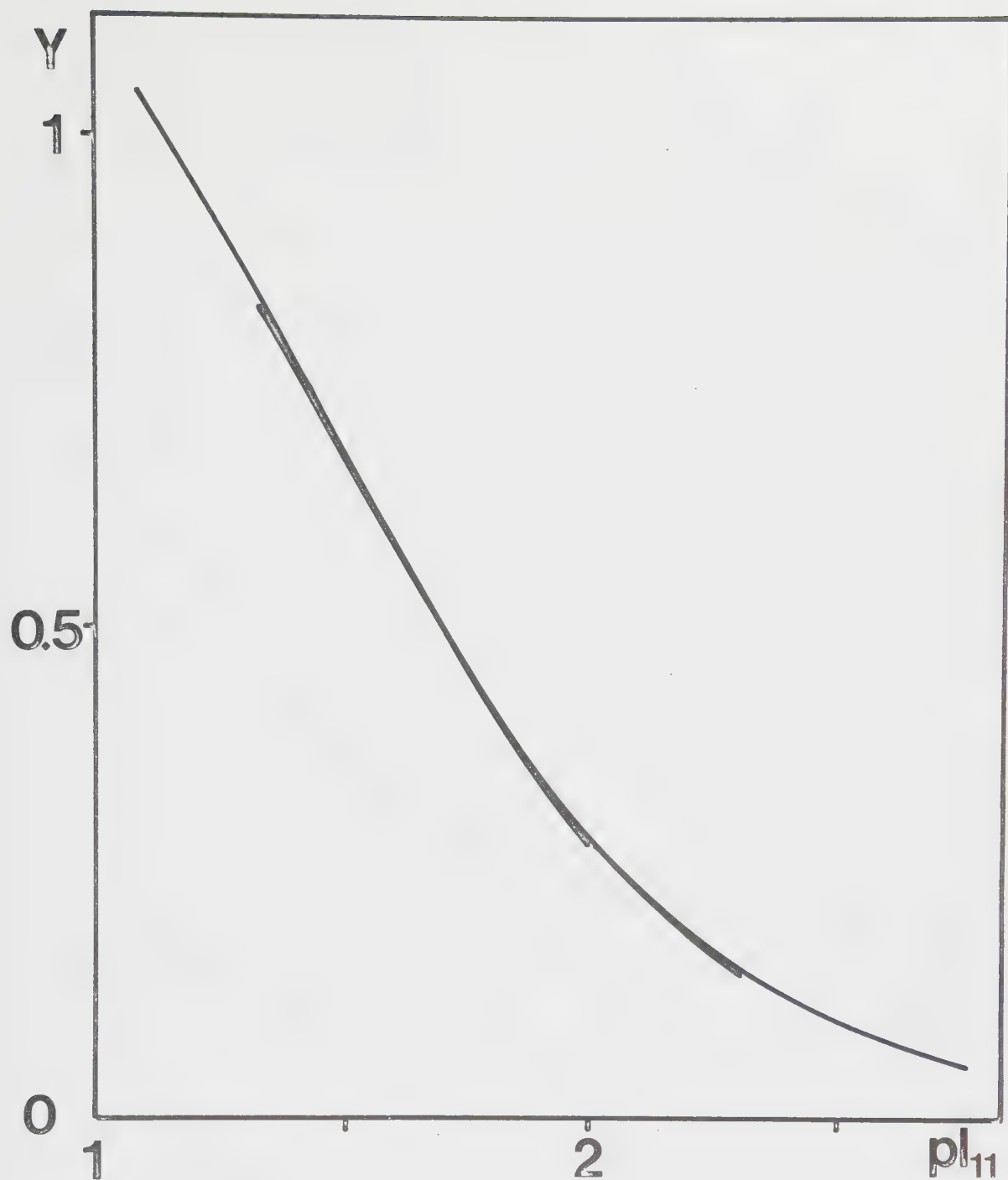


Fig. 5 - Réseau $Y = f(pl_{11}, M, L)$ semi-expérimental du système Cd-acide lactique.

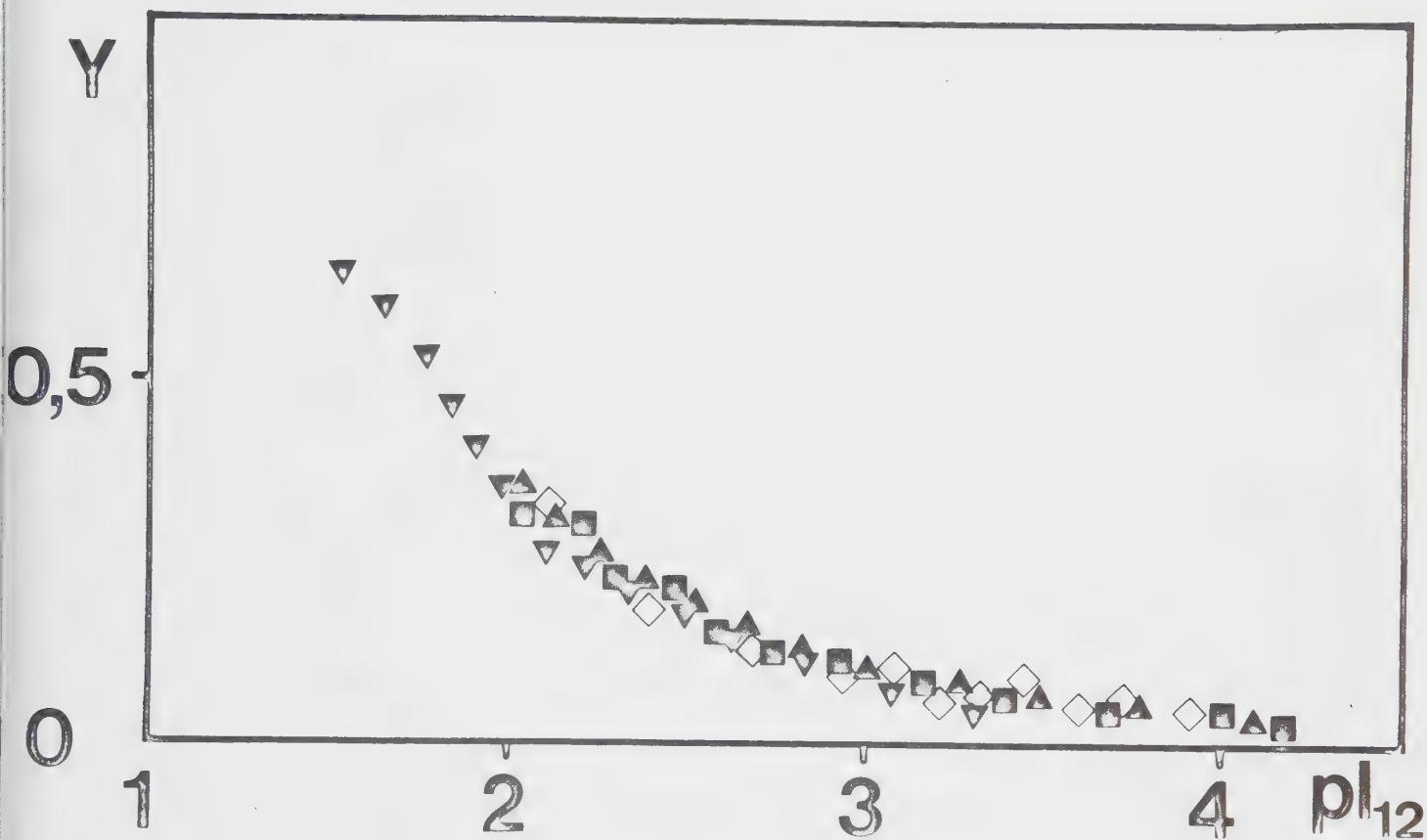


Fig. 6 - Réseau $Y = f(pl_{12}, M, L)$ semi-expérimental du système Cd-acide tartrique.

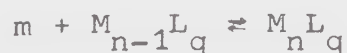
$$K_{11} = ML/(m \cdot l)$$

$$K_{1(q-1)} = ML_{(q-1)} / (m \cdot l^{q-1})$$

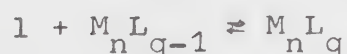
$$K_{1q} = ML_q / (m \cdot l^q)$$

En effet, l'entier immédiatement supérieur à la valeur maximale de Y atteinte par la courbe de formation, donne la valeur de q, tandis que les valeurs de pl_{1z} pour $Y = 1 - 0,5$; $Y = (q-1) - 0,5$; $Y = q - 0,5$, correspondent à $\log K_{11} \dots \log K_{1(q-1)}$, $\log K_{1q}$ [63].

Lorsque des complexes isopolynucléaires sont en présence dans la solution, les courbes $Y = f(pl_{1z}, M, L)$ correspondant aux diverses concentrations de métal et de ligand, ne sont pas confondues (figures 7 et 8). Plusieurs méthodes permettent de déterminer les valeurs de n et q, ainsi que celles des constantes de formation K_{nq} et K_{nq}^* des différents complexes correspondant aux équilibres du type



$$K_{nq} = M_nL_q / (M_{n-1}L_q \cdot m)$$



$$K_{nq} = M_nL_q / (M_nL_{q-1} \cdot l)$$

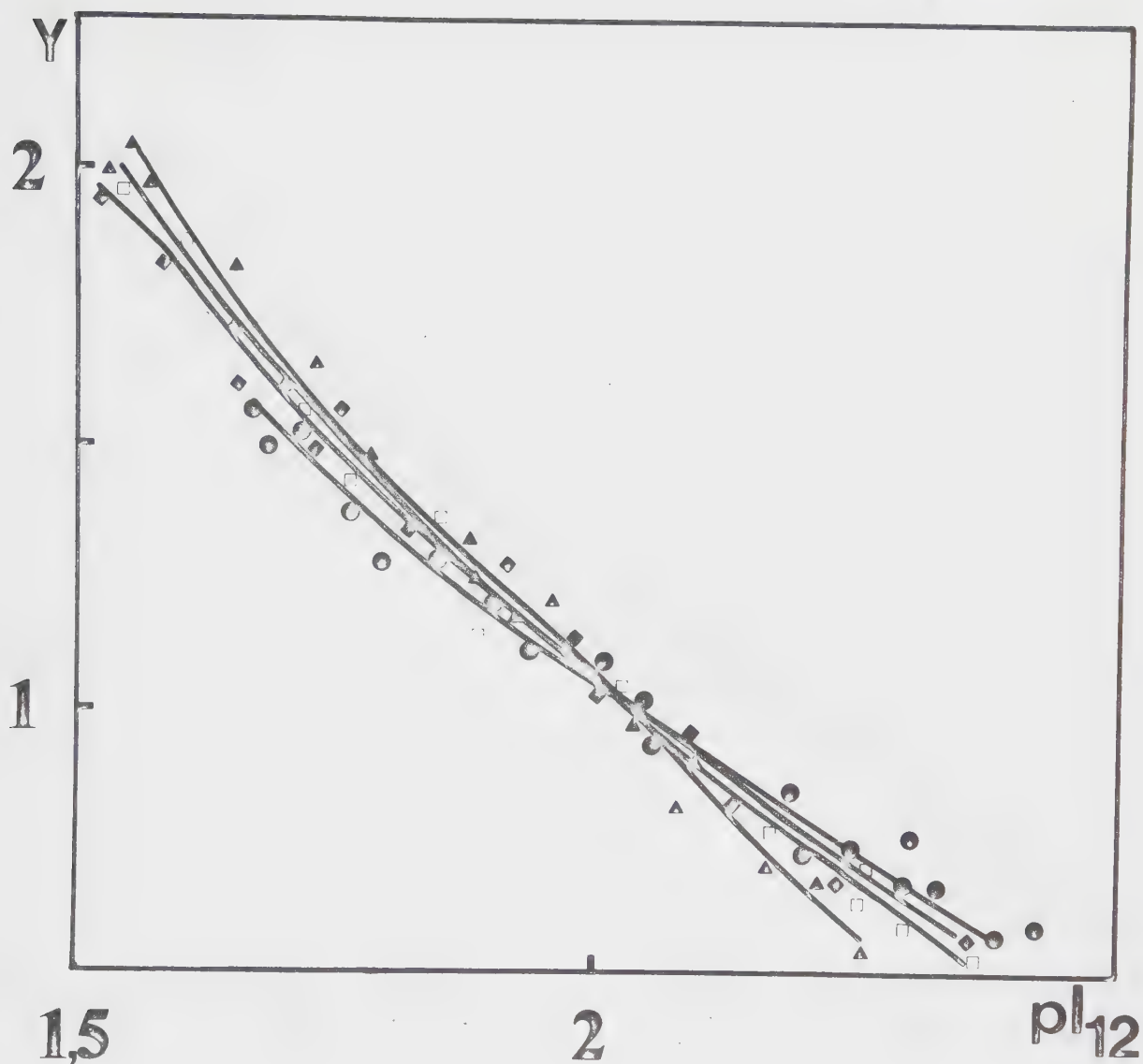


Fig. 7 - Réseau $Y = f(pl_{12}, M, L)$ semi-expérimental, de courbes moyennes du système Cd-acide malonique.

Les courbes réelles sont représentées par des points

$R = 3.10^{-2}$)
 $R = 5.10^{-2}$) (confondues $\blacktriangle$
 $R = 7.10^{-2}$ $\blacklozenge$
 $R = 10^{-1}$ $\square$
 $R = 2.10^{-1}$ $\bullet$

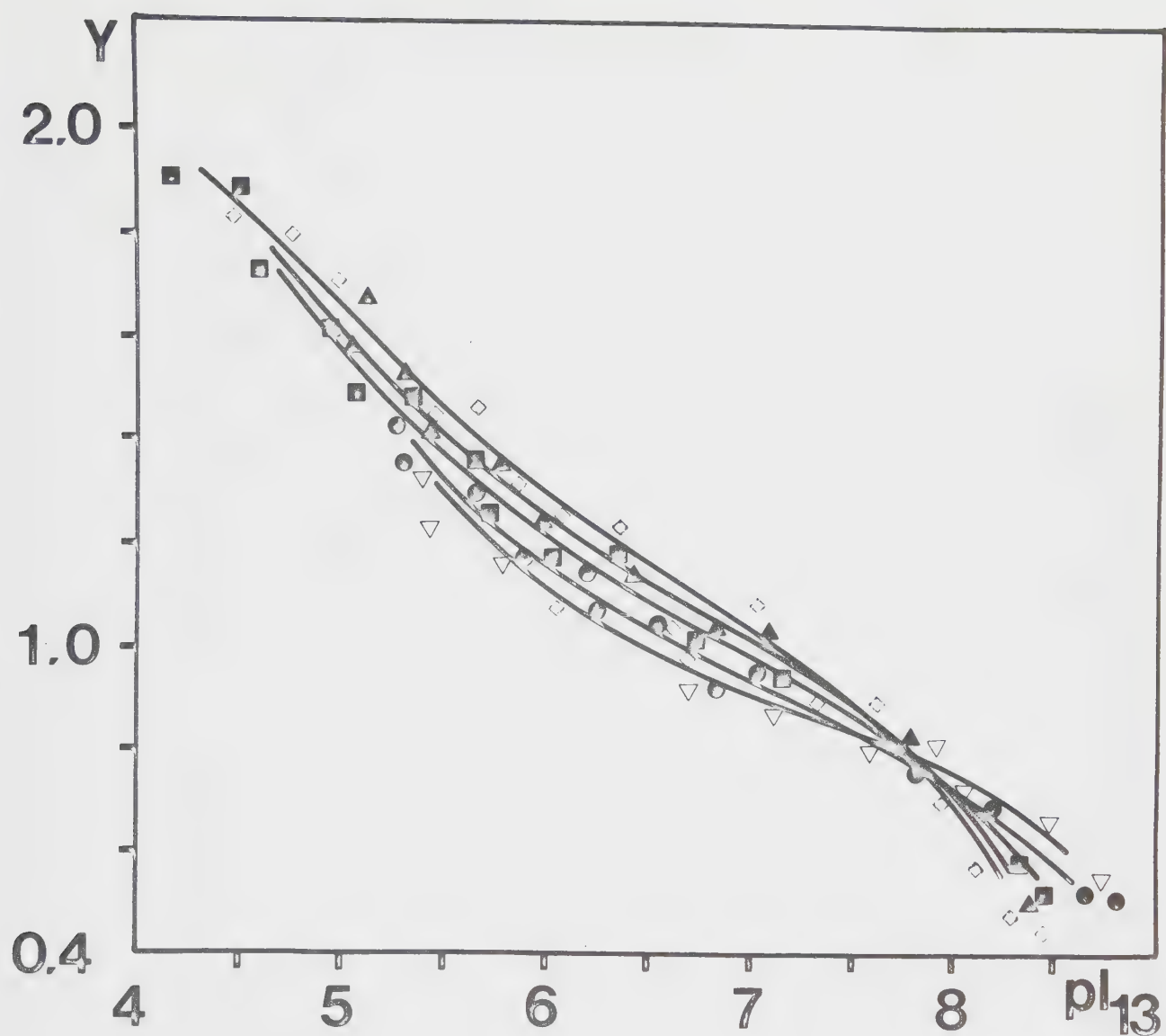


Fig. 8 - Réseau $Y = f(pl_{13}, M, L)$ semi-expérimental, de courbes moyennes du système Cd-acide thiomalique.

Les courbes réelles sont représentées par des points

- | | |
|-----------|---|
| $R = 0,1$ | ◇ |
| $R = 0,4$ | ▲ |
| $R = 0,5$ | ■ |
| $R = 0,6$ | ● |
| $R = 0,7$ | ▽ |

et

$$n \cdot m + q \cdot l \approx M_n L_q$$

$$K_{nq}^* = M_n L_q / (m^n \cdot l^q)$$

avec la relation : $k_{nq}^* = \prod_{1}^q K_{nq} = \prod_{1}^n K_{nq}$ [64 à 68].

CARPENI a montré [48,69] comment, par extension du concept isohydrique au concept isoligand (=point de concours des courbes de formation), on pouvait obtenir les valeurs n et q des espèces "les plus probables" ainsi que les valeurs approchées des constantes de formation, valeurs pouvant servir comme base de travail pour une détermination plus fine, sur ordinateur.

Cependant, l'exploitation des réseaux $Y=f(pl_{1z}, M, L)$ nécessitent certaines précautions. Les variables Y et l_{1z} sont obtenues par calcul, on l'a vu, à partir des variables expérimentales $x, ph, etc...$. L'expression de $l_{1z}(5)$, simple dans le cas d'un monoacide, se complique dans le cas d'un triacide, par exemple. Les erreurs faites sur ces variables "semi-expérimentales" peuvent alors être très importantes. Elles ont été calculées à partir des erreurs faites sur les mesures "expérimentales" du ph et des différentes concentrations des solutions de titrant, de métal et de ligand utilisées. (Tableaux VII et VIII).

Nous avons constaté que les erreurs augmentent avec le pH , pour une même concentration en métal et en ligand, et croissent très vite avec la dilution. De plus, les erreurs sur Y sont plus grandes que celles sur l_{1z} . Elles sont sensiblement proportionnelles à $\sqrt{Y}$ pour certaines courbes et à Y pour d'autres.

Enfin, une variation de l'ordre de $1/100^e$ de pH , ou de x , entraîne une modification très sensible du réseau $Y = f(pl_{1z}, M, L)$, avec éventuellement déplacement de la "zone isoligand".

Ces considérations expliquent naturellement "l'allure irrégulière" des courbes, et par suite, l'impossibilité d'effectuer des calculs précis à partir de tels réseaux.

C'est pourquoi, nous préférons déterminer les constantes de formation des complexes à partir des données pH, x , et utiliser les réseaux "semi-expérimentaux" moyens, uniquement pour le choix du modèle mathématique et la détermination des constantes approchées.

Toutefois, nous avons voulu exploiter les réseaux $Y=f(pl_{1z}, M, L)$ en utilisant une méthode de calcul par régression non linéaire pondérée.

Lorsque les erreurs ne sont pas constantes, on attribue à chaque écart de Y un "poids" inversement proportionnel au carré de l'erreur expérimentale.

- TABLEAU VII -

Cd - acide malonique.

Calcul d'erreur sur Y, l_{12} à partir des erreurs expérimentales sur $p_h = 0,01$;
 $x = 0,01$; $M = 0,2 \cdot 10^{-3}$; $l_{12} = 0,2 \cdot 10^{-3}$; $k_{11} = 0,5 \cdot 10^{-5}$; $k_{12} = 0,2 \cdot 10^{-8}$; $p_{ke} = 0,01$.

(*) concentrations analytiques : voir tableau V)

R = M/L (*)	ph	l_{12}	dl_{12}	Y	dY
$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	$0,4600 \cdot 10^{-1}$	$0,5240 \cdot 10^{-2}$	$0,1403 \cdot 10^{-3}$	0,5089	0,3788
	0,4700	0,6382	0,1712	0,7130	0,4003
	0,4800	0,7730	0,2083	0,8620	0,4248
	0,4900	0,9334	0,2532	0,8521	0,4486
	0,5000	$0,1103 \cdot 10^{-1}$	0,3033	$0,1202 \cdot 10^{-1}$	0,4922
	0,5200	0,1521	0,4334	0,1367	0,5793
	0,5300	0,1753	0,5135	0,1473	0,6368
	0,5400	0,1994	0,6059	0,1578	0,7045
	0,5450	0,2114	0,6570	0,1670	0,7443
	0,5500	0,2228	0,7113	0,1831	0,7901
	0,5700	0,2703	0,9895	0,1991	0,9958
	0,5800	0,2926	$0,1175 \cdot 10^{-2}$	0,2030	$0,1131 \cdot 10^{-1}$
	0,4600	$0,5539 \cdot 10^{-2}$	$0,1483 \cdot 10^{-3}$	0,5564	0,2430
	0,4700	0,6734	0,1808	0,7190	0,2557
	0,4800	0,8121	0,2193	0,8992	0,2716
$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	0,4900	0,9720	0,2649	$0,1064 \cdot 10^{-1}$	0,2905
	0,5000	$0,1154 \cdot 10^{-1}$	0,3184	0,1208	0,3127
	0,5200	0,1590	0,4555	0,1315	0,3664
	0,5300	0,1822	0,5383	0,1490	0,4042
	0,5400	0,2067	0,6349	0,1614	0,4473
	0,5450	0,2187	0,6884	0,1706	0,4723
	0,5500	0,2300	0,7452	0,1847	0,5004
	0,5600	0,2547	0,8795	0,1917	0,5597
	0,5700	0,2785	$0,1041 \cdot 10^{-2}$	0,1986	0,6312
	0,5800	0,3006	0,1238	0,2062	0,7185

- TABLEAU VII (suite) - (2)

R = M/L(*)	ph	l_{12}	$d l_{12}$	Y	dY
$\sim 7 \cdot 10^{-2}$	0,4500. 10^{-1}	0,4449. 10^{-2}	0,1195. 10^{-3}	0,5253	0,1674
	0,4600 "	0,5429 "	0,1459 "	0,6776	0,1749
	0,4800 "	0,8018 "	0,2171 "	0,8181 "	0,1925
	0,4900 "	0,9538 "	0,2610 "	0,1019. 10^{-1}	0,2063
	0,5000 "	0,1132. 10^{-1}	0,3140 "	0,1117 "	0,2212
	0,5100 "	0,1328 "	0,3751 "	0,1242 "	0,2395
	0,5200 "	0,1538 "	0,4453 "	0,1387 "	0,2616
	0,5300 "	0,1779 "	0,5302 "	0,1381 "	0,2855
	0,5400 "	0,1997 "	0,6222 "	0,1609 "	0,3173
	0,5500 "	0,2228 "	0,7328 "	0,1739 "	0,3533
	0,5600 "	0,2469 "	0,8669 "	0,1777 "	0,3952
	0,5700 "	0,2587 "	0,1026. 10^{-2}	0,1886 "	0,4465
	0,5800 "	0,2883 "	0,1222 "	0,2015 "	0,5092
$\sim 0,1$	0,4400 "	0,3537. 10^{-2}	0,9556. 10^{-4}	0,5019	0,1137
	0,4600 "	0,5339 "	0,1439. 10^{-3}	0,6358	0,1219
	0,4700 "	0,6440 "	0,1745 "	0,7884	0,1281
	0,4800 "	0,7739 "	0,2112 "	0,9077	0,1353
	0,4900 "	0,9238 "	0,2548 "	0,1011. 10^{-1}	0,1439
	0,5000 "	0,1093. 10^{-1}	0,3059 "	0,1109 "	0,1541
	0,5100 "	0,1274 "	0,3544 "	0,1247 "	0,1668
	0,5200 "	0,1476 "	0,4332 "	0,1347 "	0,1814
	0,5300 "	0,1688 "	0,5130 "	0,1444 "	0,1988
	0,5400 "	0,1902 "	0,6052 "	0,1559 "	0,2196
	0,5500 "	0,2124 "	0,7152 "	0,1638 "	0,2440
	0,5600 "	0,2340 "	0,8463 "	0,1719 "	0,2734
	0,5700 "	0,2532 "	0,1003. 10^{-2}	0,1838 "	0,3090
	0,5800 "	0,2719 "	0,1200 "	0,1917 "	0,3525
	0,6000 "	0,3052 "	0,1760 "	0,2017 "	0,4733

TABLEAU VII (suite) - (3)

R = M/L (*)	ph	l_{12}	dl_{12}	Y	dY
~ O, 2	O, 4300. 10^{-1}	O, 2704. 10^{-2}	O, 7406. 10^{-4}	O, 4770	O, 5540. 10^{-1}
	O, 4500 "	O, 4099 "	O, 1117. 10^{-3}	O, 5708	O, 5862 "
	O, 4500 "	O, 4940 "	O, 1353 "	O, 6754	O, 6095 "
	O, 4700 "	O, 5944 "	O, 1639 "	O, 7576	O, 6366 "
	O, 4800 "	O, 7081 "	O, 1974 "	O, 8500	O, 6696 "
	O, 4900 "	O, 8318 "	O, 2359 "	O, 9356	O, 7106 "
	O, 5000 "	O, 9741 "	O, 2820 "	O, 1053. 10^{-1}	O, 7583 "
	O, 5100 "	O, 1135. 10^{-1}	O, 3371 "	O, 1118 "	O, 8147 "
	O, 5200 "	O, 1292 "	O, 3986 "	O, 1229 "	O, 8842 "
	O, 5300 "	O, 1473 "	O, 4741 "	O, 1285 "	O, 9652 "
	O, 5400 "	O, 1645 "	O, 5610 "	O, 1372 "	O, 1063 "
	O, 5500 "	O, 1800 "	O, 5632 "	O, 1481 "	O, 1181 "
	O, 5600 "	O, 1958 "	O, 7898 "	O, 1561 "	O, 1323 "

Cd - acide thiomalique

Calcul d'erreur sur les données Y, l_{13} à partir des erreurs expérimentales sur $ph = 0,01$; $x = 0,01$; $M = 0,2 \cdot 10^{-3}$; $l_{13} = 0,2 \cdot 10^{-3}$; $k_{11} = 0,5 \cdot 10^{-6}$; $k_{12} = 0,3 \cdot 10^{-7}$; $k_{13} = 0,3 \cdot 10^{-11}$; $pke = 0,01$.

(*) Concentration analytique (voir Tableau VI)

R = M/L (*)	ph	l_{13}	dl_{13}	Y	dY
~ 0,1	0,4550. 10^{-1}	0,4543. 10^{-8}	0,1176. 10^{-8}	0,5347	0,1089. 10^{-1}
	0,4850 "	0,8164 "	0,2099 "	0,6193	0,1263 "
	0,5000 "	0,1217. 10^{-7}	0,3118 "	0,7719	0,1577 "
	0,5300 "	0,2615 "	0,5662 "	0,9422	0,1928 "
	0,5750 "	0,7835 "	0,1987. 10^{-7}	0,9898	0,2027 "
	0,6450 "	0,3986. 10^{-6}	0,1009. 10^{-6}	0,1099. 10^{-1}	0,2253 "
	0,6650 "	0,6255 "	0,1583 "	0,1188 "	0,2435 "
	0,6850 "	0,9892 "	0,2503 "	0,1210 "	0,2481 "
	0,7700 "	0,6510. 10^{-5}	0,1671. 10^{-5}	0,1555 "	0,3188 "
	0,7900 "	0,1030. 10^{-4}	0,2603 "	0,1625 "	0,3332 "
	0,8400 "	0,3036 "	0,7640 "	0,1853 "	0,3801 "
	0,9100 "	0,1255. 10^{-3}	0,3056. 10^{-4}	0,1913 "	0,3937 "
	0,9400 "	0,2055 "	0,4705 "	0,1973 "	0,4079 "
	0,1000. 10^{-2}	0,3969 "	0,2996 "	0,2073 "	0,4628 "
~ 0,4	0,4750. 10^{-1}	0,5195. 10^{-8}	0,1346. 10^{-8}	0,5708	0,4086
	0,5300 "	0,2031. 10^{-7}	0,5197 "	0,8426	0,6087
	0,5750 "	0,5805 "	0,1477. 10^{-7}	0,9409	0,6810
	0,6600 "	0,3909. 10^{-6}	0,9925 "	0,1080. 10^{-1}	0,7826
	0,6900 "	0,7480 "	0,1899. 10^{-6}	0,1149 "	0,8329
	0,7300 "	0,1718. 10^{-5}	0,4364 "	0,1280 "	0,9279
	0,7600 "	0,3100 "	0,7875 "	0,1411 "	0,1023. 10^{-1}
	0,7850 "	0,4939 "	0,1254. 10^{-5}	0,1537 "	0,1115 "
	0,8700 "	0,2406. 10^{-4}	0,5958 "	0,1829 "	0,1330 "
	0,9500 "	0,8240 "	0,1372. 10^{-4}	0,1990 "	0,1474 "

- TABLEAU VIII (suite) -

(*) R = M/L	ph	l_{13}	dl_{13}	Y	dY
~ 0,5	0,4850.10 ⁻¹	0,5949.10 ⁻⁸	0,1542.10 ⁻⁸	0,6588	0,3707
	0,5150 "	0,1243.10 ⁻⁷	0,3197 "	0,7694	0,4353
	0,5500 "	0,2773 "	0,7092 "	0,8693	0,4933
	0,5750 "	0,4900 "	0,1249.10 ⁻⁷	0,9103	0,5170
	0,5950 "	0,7522 "	0,1916 "	0,9605	0,5459
	0,6200 "	0,1289.10 ⁻⁶	0,3282 "	0,1009.10 ⁻¹	0,5741
	0,6900 "	0,5940 "	0,1511.10 ⁻⁶	0,1100 "	0,6263
	0,7500 "	0,1929.10 ⁻⁵	0,4915 "	0,1268 "	0,7222
	0,7700 "	0,2675 "	0,6819 "	0,1360 "	0,7749
	0,8200 "	0,6174 "	0,1569.10 ⁻⁵	0,1528 "	0,8720
	0,9100 "	0,1792.10 ⁻⁴	0,3846 "	0,1803 "	0,1036.10 ⁻¹
	0,4750 "	0,4060.10 ⁻⁸	0,1061.10 ⁻⁸	0,6195	0,2928
	0,5000 "	0,7541 "	0,1953 "	0,7091	0,3374
~ 0,6	0,5600 "	0,2945.10 ⁻⁷	0,7543 "	0,8501	0,4070
	0,6000 "	0,6748 "	0,1724.10 ⁻⁷	0,9403	0,4509
	0,6400 "	0,1593.10 ⁻⁶	0,4066 "	0,9892	0,4746
	0,6800 "	0,3697 "	0,9440 "	0,1039.10 ⁻¹	0,4991
	0,7600 "	0,1644.10 ⁻⁵	0,4215.10 ⁻⁶	0,1208 "	0,5809
	0,8650 "	0,4993 "	0,1324.10 ⁻⁵	0,1499 "	0,7233
	0,4650 "	0,3047.10 ⁻⁸	0,8006.10 ⁻⁹	0,5233	0,2230
~ 0,7	0,5400 "	0,1584.10 ⁻⁷	0,4083.10 ⁻⁸	0,8196	0,3558
	0,6000 "	0,5580 "	0,1430.10 ⁻⁷	0,9197	0,4004
	0,6400 "	0,1275.10 ⁻⁶	0,3268 "	0,9693	0,4223
	0,6950 "	0,3817 "	0,9802 "	0,1039.10 ⁻¹	0,4533
	0,7500 "	0,9520 "	0,2466.10 ⁻⁶	0,1148 "	0,5011

RECHERCHE DES ESPECES ET CALCUL PRELIMINAIRE

DES CONSTANTES.

1 - ESPECES MONONUCLEAIRES DU TYPE ML_q .

1.1.- Nous l'avons déjà vu, au cas où des complexes mononucléaires sont seuls présents, la variation de Y est fonction uniquement de pl_{12} , et le réseau se réduit pratiquement à une seule courbe. C'est ce que l'on observe pour les systèmes de l'acide tartrique et de l'acide lactique. Il est aisé d'en déduire les valeurs de q, ainsi que les constantes approchées des espèces correspondantes (Tableau IX).

Pour le système de l'acide tartrique, où le ligand est envisagé sous les formes $L_{11}(=HTar^-)$ et $L_{12}(=Tar^{2-})$, nous avons dû tracer deux réseaux semi-expérimentaux. La figure 6 représente $Y = f(pl_{12}, M, L)$. Compte tenu des erreurs, on peut raisonnablement conclure à l'existence du mononucléaire : $Cd(Tar^{2-})$. Dans le cas des réseaux $Y = f(pl_{11}, M, L)$ de l'acide tartrique et de l'acide lactique, (fig. 5), les hypothèses sont respectivement :



1.2.- Lorsque des espèces polynucléaires existent, à côté des mononucléaires, cette méthode de détermination graphique devient plus délicate, et doit être faite sur la courbe la plus "diluée", en métal, qui généralement, ne contient que les mononucléaires.

On peut utilement compléter cette méthode par la "détermination simultanée de deux constantes" (chapitre II). Là encore, il est nécessaire d'utiliser les équations de "conservation" en se plaçant dans une zone de concentration en métal suffisamment faible pour pouvoir négliger les espèces polynucléaires, ainsi que dans un domaine de taux de neutralisation où les complexes envisagés sont prépondérants.

- Système Cd-acide malonique (fig.7)

La courbe de formation la plus "diluée" ($R \sim 0,03$) tend vers $Y = 3$. Nous envisageons les complexes : ML_{12} , $M(L_{12})_2$ et $M(L_{12})_3$. Avec nos notations, les équations de conservation s'écrivent, dans cette hypothèse :

$$M = m + K_{11} \cdot m \cdot l_{12} + K^*_{12} \cdot m \cdot l_{12}^2 + K^*_{13} \cdot m \cdot l_{12}^3$$

$$L = l_{10} + l_{11} + l_{12} + K_{11} \cdot m \cdot l_{12} + 2K^*_{12} \cdot m \cdot l_{12}^2 + 3K^*_{13} \cdot m \cdot l_{12}^3$$

$$L \cdot x + h = l_{11} + 2l_{12} + 2K_{11} \cdot m \cdot l_{12} + 4K^*_{12} \cdot m \cdot l_{12}^2 + 6K^*_{13} \cdot m \cdot l_{12}^3$$

(Dans la zone de ph étudiée, les ions OH^- peuvent être négligés).

En se plaçant dans la zone $0 < Y < 2$, où seules les espèces ML_{12} , $\text{M}(\text{L}_{12})_2$ prédominent, on tire de ces équations les expressions de K_{11} et K^*_{12} en fonction de m :

$$K_{11} = \frac{2(M-m) - L + l_{10} + l_{11} + l_{12}}{m \cdot l_{12}}$$

$$K^*_{12} = \frac{L - M - m - [l_{10} + l_{11} + l_{12}]}{m \cdot l_{12}^2}$$

$$\text{avec } l_{10} = \frac{L[2-x] - h}{K_{11}h^{-1} + 2}$$

La zone de convergence des courbes $K_{11} = f(K^*_{12})$ permet d'avoir des valeurs approchées de ces constantes. Connaissant K_{11} et K^*_{12} on détermine ensuite la valeur approximative de K^*_{13} , pour $Y > 2$. (Tableau IX).

- Système Cd-acide thiomalique (fig.8)

Comme précédemment, les espèces mononucléaires sont

recherchées sur la courbe moyenne la plus "diluée". Les espèces probables sont ML_{13} et $M(L_{13})_2$ dont les constantes sont déterminées à partir des équations de conservation:

$$M = m + K_{11} \cdot m \cdot l_{13} + K^*_{12} \cdot m \cdot l_{13}^2$$

$$L = l_{10} + l_{11} + l_{12} + l_{13} + K_{11} \cdot m \cdot l_{13} + 2K^*_{12} \cdot m \cdot l_{13}^2$$

$$L \cdot x + h = l_{11} + 2l_{12} + 3l_{13} + 3K_{11} \cdot m \cdot l_{13} + 6K^*_{12} \cdot m \cdot l_{13}^2$$

Les valeurs de K_{11} et K^*_{12} au point de convergence, sont consignées dans le Tableau IX.

2 - ESPECES ISOPOLYNUCLEAIRES DU TYPE $M_n L_q$

2.1.- Système de l'acide malonique.

La figure 7 fait apparaître une inversion des courbes moyennes de formation. Compte tenu de l'incertitude sur les valeurs de Y et l_{12} , le "point isoligand" des courbes moyennes est situé dans une zone telle que $1 < Y < 1,5$.

Toutes les espèces simples répondant au critère $1 < q/n < 1,5$ sont envisagées. La théorie du point isoligand permet de déterminer directement une valeur approchée des constantes [69]. Mais, étant donné l'imprécision de la zone d'inversion des courbes, nous avons aussi

recours à la méthode paramétrique : finalement, les complexes suivants peuvent être retenus :



avec une troisième espèce : $M_2(L_{12})_4$.

2.2. Système de l'acide thiomalique.

L'hypothèse des polynucléaires peut se justifier dans la mesure où, comme pour l'acide malonique, il y a inversion des courbes (fig.8). Le centre de cette zone d'inversion se situe approximativement entre $Y = 0,5$ et $Y = 1$. Les espèces compatibles avec la théorie sont recherchées comme précédemment : on retient les espèces $M_2(L_{13})_2$ et $M_3(L_{13})_2$, dont les constantes approchées sont données dans le Tableau IX.

3 - CALCUL "EN RETOUR" DU RESEAU $ph = f(x, M, L)$

Un calcul en retour sur les données expérimentales permet d'adopter une première série de résultats (Tableau IX). Toutes les hypothèses plausibles sont "testées" de façon à choisir un "modèle" dont les constantes peuvent initialiser le programme de calcul par régression non linéaire employé.

3.1.- En cas de présence d'espèces polynucléaires, ce calcul préliminaire est facilité lorsque la concentration m en métal libre est connue (Tableau V).

Exemple : Calcul de x dans le système malonique

Hypothèse ML, ML_2, ML_3, M_2L_2 et M_2L_4 ($L=L_{12}$)

Les équations générales de conservation(2)(3) et (4) s'écrivent :

$$M = m + K_{11} \cdot m \cdot l_{12} + K^*_{12} \cdot m \cdot l_{12}^2 + K^*_{13} \cdot m \cdot l_{12}^3 + 2K^*_{22} \cdot m^2 \cdot l_{12}^2 + 2K^*_{24} \cdot m^2 \cdot l_{12}^4 \quad (6)$$

$$L = l_{10} + l_{11} + l_{12} + K_{11} \cdot m \cdot l_{12} + 2K^*_{12} \cdot m \cdot l_{12}^2 + 3K^*_{13} \cdot m \cdot l_{12}^3 + 2K^*_{22} \cdot m^2 \cdot l_{12}^2 + 4K^*_{24} \cdot m^2 \cdot l_{12}^4 \quad (7)$$

$$Lx + h = l_{11} + 2l_{12} + 2K_{11} \cdot m \cdot l_{12} + 4K^*_{12} \cdot m \cdot l_{12}^2 + 6K^*_{13} \cdot m \cdot l_{12}^3 + 4K^*_{22} \cdot m^2 \cdot l_{12}^2 + 8K^*_{24} \cdot m^2 \cdot l_{12}^4 \quad (8)$$

et puisque (cf. notations)

$$l_{11} = l_{10} \cdot K_{11} \cdot h^{-1} \quad (9)$$

$$l_{12} = l_{10} \cdot K^*_{12} \cdot h^{-2} \quad (10)$$

Posons :

$$F_1 = K_{11} \cdot h^{-1} \quad (11)$$

$$F_2 = K^*_{12} \cdot h^{-2} \quad (12)$$

L'équation (7) s'écrit :

$$L = l_{10} + l_{10} \cdot F_1 + l_{10} \cdot F_2 + K_{11} \cdot m \cdot l_{10} \cdot F_2 + 2K_{12}^* \cdot m \cdot l_{10}^2 \cdot F_2^2 \\ + 3K_{13}^* \cdot m \cdot l_{10}^3 \cdot F_2^3 + 2K_{22}^* \cdot m^2 \cdot l_{10}^2 \cdot F_2^2 + 4K_{24}^* \cdot m^2 \cdot l_{10}^4 \cdot F_2^4$$

à partir de laquelle, l'équation de Newton permet de calculer l_{10}

$$l_{10} = \frac{3Al_{10}^4 + 2Bl_{10}^3 + El_{10}^2 + L}{4Al_{10}^3 + 3Bl_{10}^2 + 2El_{10} + D}$$

avec :

$$A = 4 K_{24}^* \cdot m^2 \cdot F_2^4$$

$$B = 3 K_{13}^* \cdot m \cdot F_2^3$$

$$E = 2 m F_2^2 [K_{12}^* + K_{22}^* \cdot m]$$

$$D = F_1 + F_2 [m K_{11} + 1] + 1$$

3.2.- Cependant , la détermination de m, peut aussi se faire par calcul.

Exemple : Système Cd-acide tartrique.

Hypothèse: CdL_{11} , CdL_{12} dont les constantes
sont respectivement K_{11}^{L11} et K_{11}^{L12} .

Les équations (2), (3) et (4) deviennent :

$$M = m + K_{11}^{L_{11}} \cdot m \cdot l_{11} + K_{11}^{L_{12}} \cdot m \cdot l_{12} \quad (13)$$

$$L = l_{10} + l_{11} + l_{12} + K_{11}^{L_{11}} \cdot m \cdot l_{11} + K_{11}^{L_{12}} \cdot m \cdot l_{12} \quad (14)$$

$$Lx+h = l_{11} + 2l_{12} + K_{11}^{L_{11}} \cdot m \cdot l_{11} + 2K_{11}^{L_{12}} \cdot m \cdot l_{12} \quad (15)$$

De l'expression (13), tenant compte de (11) et (12) on tire m :

$$m = \frac{M}{1 + K_{11}^{L_{11}} \cdot l_{10} \cdot F_1 + K_{11}^{L_{12}} \cdot l_{10} \cdot F_2} \quad (16)$$

L'équation (14) s'écrit alors

$$L = l_{10} [1 + F_1 + F_2 + (MF_1 - LF_1) K_{11}^{L_{11}} + (MF_2 - LF_2) K_{11}^{L_{12}}] + \\ l_{10}^2 [(1 + F_1^2 + F_1 F_2) K_{11}^{L_{11}} + (1 + F_1 F_2 + F_2^2) K_{11}^{L_{12}}]$$

l_{10} peut être facilement calculé en utilisant l'équation de NEWTON, puis l_{11} , l_{12} , m et enfin x, grâce aux équations, respectivement : (9), (10), (15), (16).

3.3.- Au cas où des espèces polynucléaires $M_n L_q$ sont également présentes, ce calcul se complique. En effet, outre l'inconnue l_{10} , l'expression (16) contient alors les termes tels que m^{n-1} .

Il est possible d'écrire une expression de l_{10} où le paramètre m est la seule inconnue.

Exemple : Système Cd-acide thiomalique

Hypothèse : CdL , CdL_2 , Cd_2L_2 et Cd_3L_2 ($L=L_{13}$).

$$M = m + K_{11} \cdot m \cdot l_{13} + K^*_{12} \cdot m \cdot l_{13}^2 + 2K^*_{22} \cdot m^2 \cdot l_{13}^3 + 3K^*_{32} \cdot m^3 \cdot l_{13}^2 \quad (17)$$

$$L = l_{10} + l_{11} + l_{12} + l_{13} + K_{11} \cdot m \cdot l_{13} + 2K^*_{12} \cdot m \cdot l_{13}^2 + 2K^*_{22} \cdot m^2 \cdot l_{13}^2 + 2K^*_{32} \cdot m^3 \cdot l_{13}^2 \quad (18)$$

$$Lx+h-oh = l_{11} + 2l_{12} + 3l_{13} + 3K_{11} \cdot m \cdot l_{13} + 6K^*_{12} \cdot m \cdot l_{13}^2 + 6K^*_{22} \cdot m^2 \cdot l_{13}^2 + 6K^*_{32} \cdot m^3 \cdot l_{13}^2 \quad (19)$$

La combinaison des équations (18) et (19) donne l'expression de l_{10} :

$$l_{10} = \frac{3L - B - h + oh}{3 + 2k_{11} \cdot h^{-1} + k^*_{12} \cdot h^{-2}} \quad (20)$$

B étant la quantité d'ion OH^- ajoutée.

L'équation (17) s'écrit en fonction de l_{10} , et en posant

$$F_3 = k^*_{13} \cdot h^{-3} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 M = m[1 + K_{11} \cdot l_{10} \cdot F_3 + K_{12} \cdot l_{10}^3 \cdot F_3^2] + m^2[2K_{22} \cdot l_{10}^3 \cdot F_3^2] \\
 + m^3[3K_{32} \cdot l_{10}^3 \cdot F_3^2] \quad (22)
 \end{aligned}$$

Compte tenu de (20) , l'équation (22) peut être facilement résolue par rapport à m, par itérations. Connaissant $l_{10}, l_{11}, l_{12}, l_{13}$ et m, l'équation (19) permet de calculer x correspondant à chaque valeur de ph.

Valeurs approchées des constantes à 25°C.

Systèmes	Espèces Mononucléaires	Espèces Isopolynucléaires
Cd-acide lactique $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l}$	$[\text{Cd}(\text{Lact}^-)]^+ : K_{11} \approx 38$ $[\text{Cd}(\text{Lact}^-)_2] : K^*_{12} \approx 300$	
Cd-acide tartrique $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l}$	$[\text{Cd}(\text{HTar}^-)]^+ : K_{11}^{L_{11}} \approx 12$ $[\text{Cd}(\text{Tar}^{2-})] = K_{11}^{L_{12}} \approx 53$	
Cd-acide malonique $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 3 \text{ mol/l}$	$[\text{Cd}(\text{Mal}^{2-})] = K_{11} \approx 150$ $[\text{Cd}(\text{Mal}^{2-})_2]^{2-} : K^*_{12} \approx 5 \cdot 10^3$ $[\text{Cd}(\text{Mal}^{2-})_3]^{4-} : K^*_{13} \approx 3 \cdot 10^5$	$[\text{Cd}_2(\text{Mal}^{2-})_2] : K^*_{22} \approx 10^6$ $[\text{Cd}_2(\text{Mal}^{2-})_3]^{2-} : K^*_{23} \approx 10^8$ $[\text{Cd}_2(\text{Mal}^{2-})_4]^{4-} : K^*_{24} \approx 10^{10}$
Cd-acide thiomalique $\text{Na}^+(\text{ClO}_4^-) = 1 \text{ mol/l}$	$[\text{Cd}(\text{Thiom}^{3-})]^- : K_{11} = 3 \cdot 10^8$ $[\text{Cd}(\text{Thiom}^{3-})_2]^{4-} : K^*_{12} \approx 10^{14}$	$[\text{Cd}_2(\text{Thiom}^{3-})_2]^{2-} : K^*_{22} \approx 10^{20}$ $[\text{Cd}_3(\text{Thiom}^{3-})_2] : K^*_{32} \approx 10^{24}$

- DETERMINATION DES CONSTANTES PAR REGRESSION NON LINEAIRE -
=====

Le modèle étant choisi, les constantes ainsi que leur intervalle de confiance, sont déterminés par régression non linéaire, à partir des valeurs obtenues précédemment.

Nous pouvons rechercher, comme critère, les paramètres qui, pour un modèle donné, minimisent la somme des carrés des écarts entre les valeurs calculées de x (ou de Y) et les valeurs expérimentales. Dans le cas où les erreurs sur x (ou Y) ne sont pas constantes, il est préférable d'appliquer une pondération W_i point par point , inversement proportionnelle au carré de l'erreur expérimentale.

La fonction à minimiser s'écrit :

$$S = \sum_{i=1}^r W_i (x_{\text{calc}} - x_{\text{exp}})^2$$

r = nombre de points expérimentaux,

$i = 1, \dots, r$

W_i = facteur de pondération.

L'utilisation d'un traceur de courbes permet de mettre en évidence l'écart existant entre les courbes expérimentales et les courbes calculées (fig.4), ainsi que la répartition des signes des écarts $\Delta x = f(x_{\text{exp}})$, test sur le caractère aléatoire des erreurs expérimentales (fig.9).

La connaissance des différentes constantes de formation permet d'établir les variations des concentrations relatives de chaque espèce en fonction du ph. (fig. 10 à 13).

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans les tableaux III à VI (valeurs calculées de x , comparées aux valeurs expérimentales), VII, X, XI, XIII et XV (valeurs des constantes définitives calculées, pour chaque ligand, à partir des données expérimentales ph et x , et à partir des données semi-expérimentales pl_{1Z} et Y , avec ou sans pondération).

Avant de faire une étude critique de ces résultats, deux remarques s'imposent:

- Les valeurs de l'écart type s , de l'intervalle de confian-

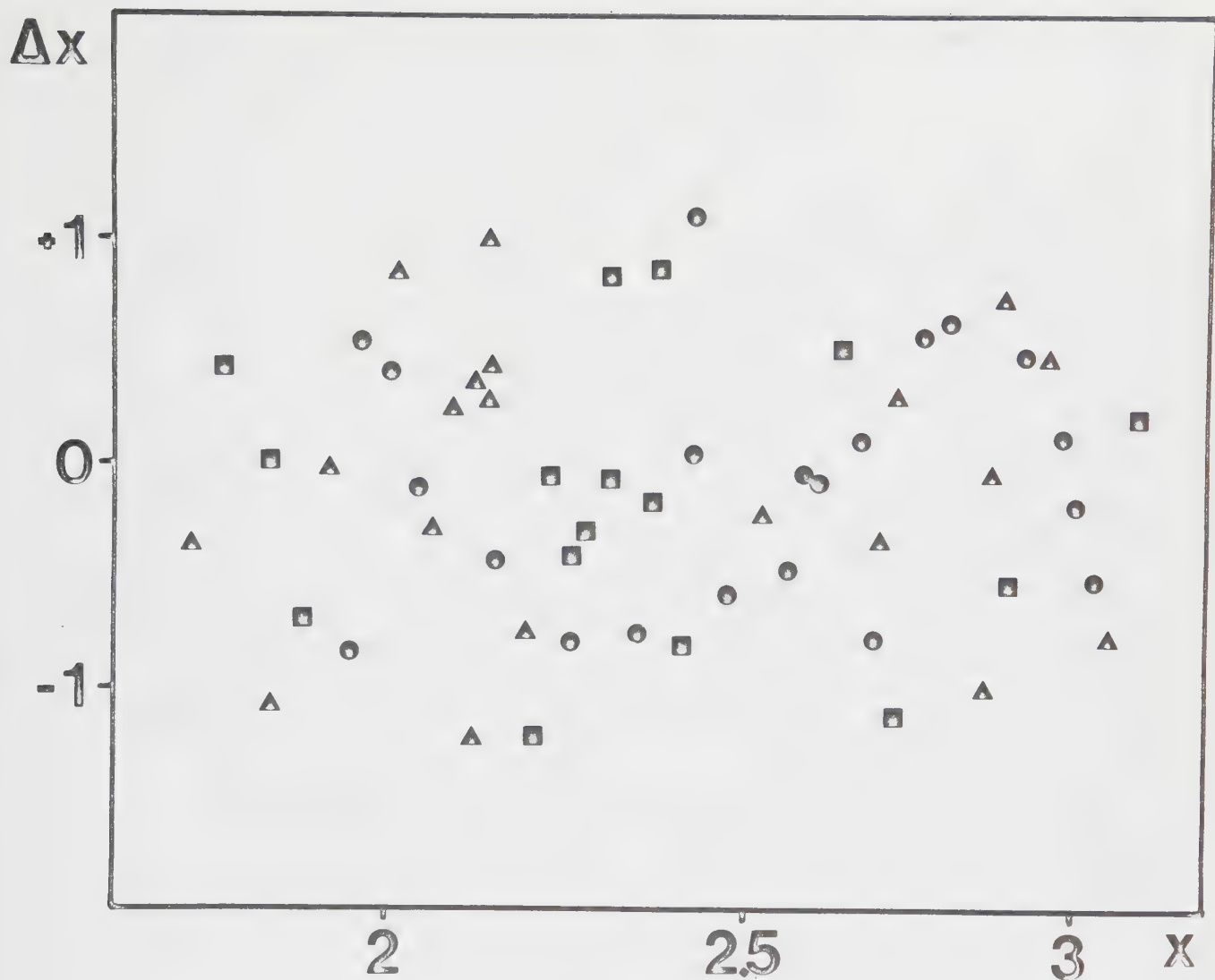


Fig. 9— Ecart réduit $\Delta x = f(x)$ pour le réseau $ph=f(x, M, L)$ du système Cd-acide thiomalique.

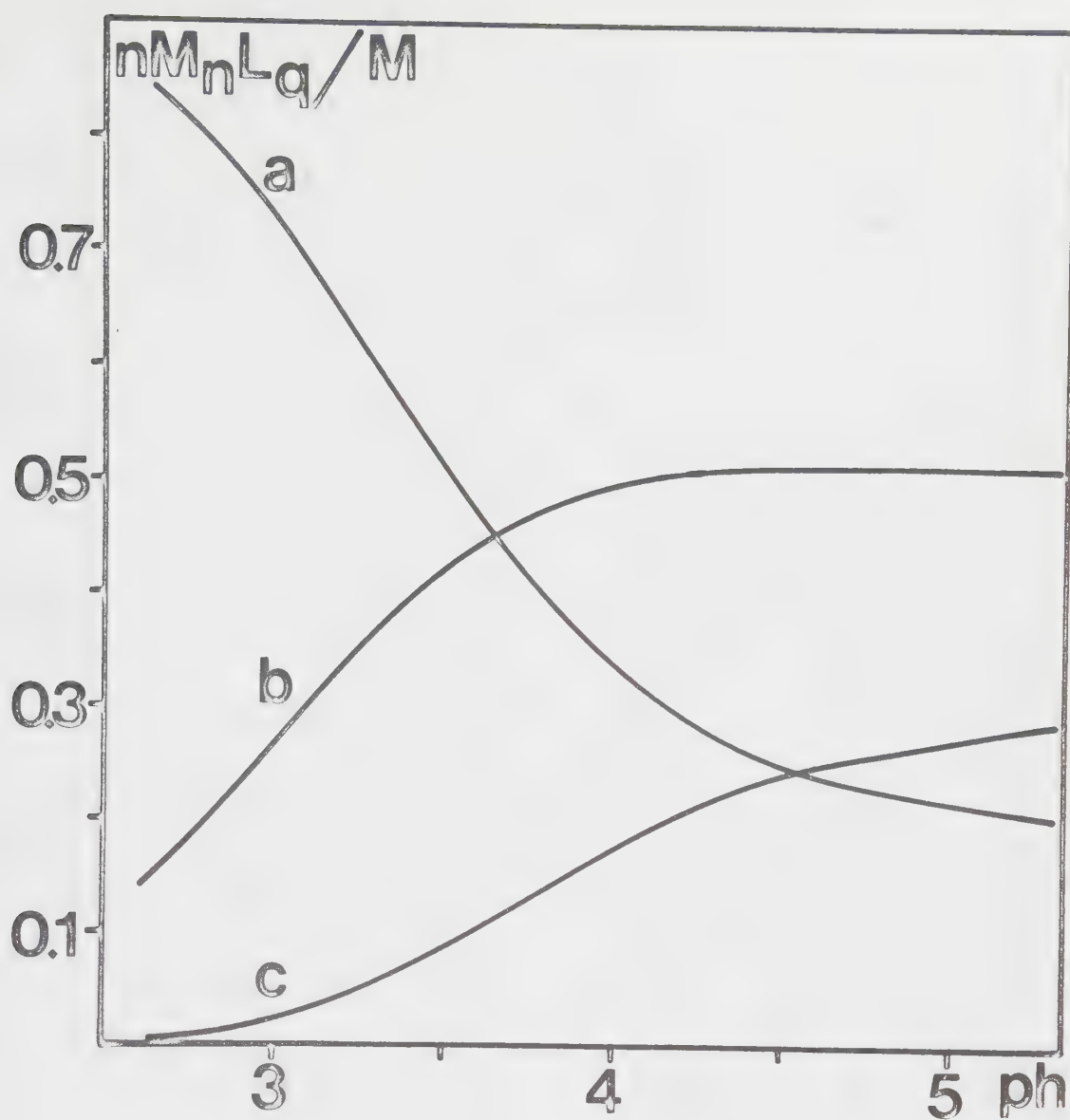


Fig. 10—Concentrations relatives $nM_n L_q / M$ des espèces $M_n L_q$ et du métal libre m , en fonction du pH, pour le système Cd-acide lactique ($M = O, O_2$)

a : m/M

b : ML_{11}/M

c : $M(L_{11})_2/M$

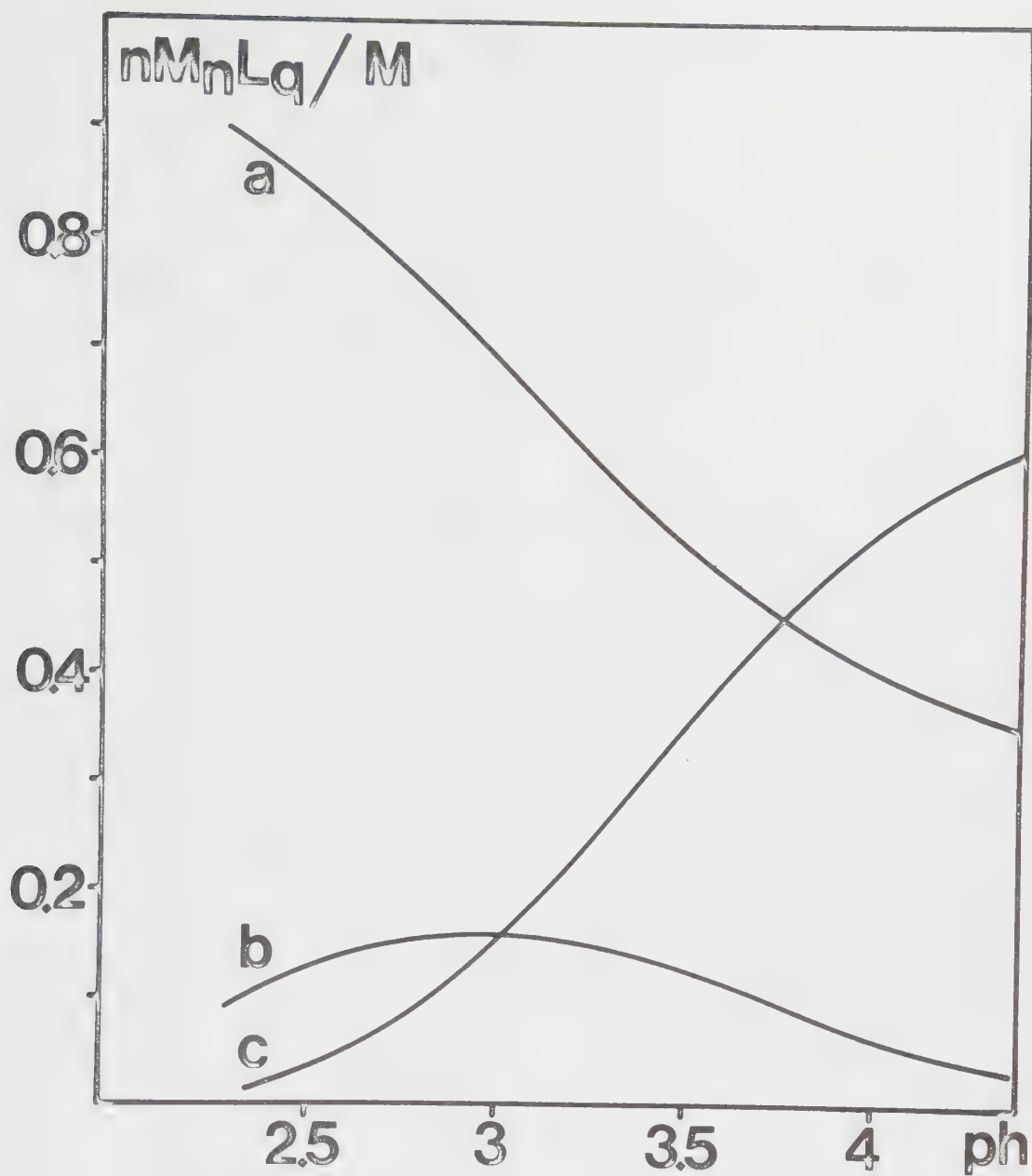


Fig. 11—Concentrations relatives nM_nL_q/M des espèces M_nL_q et du métal libre m , en fonction du ph , pour le système Cd-acide tartrique ($M = O, O6$).

a : m/M

b : ML_{11}/M

c : ML_{12}/M

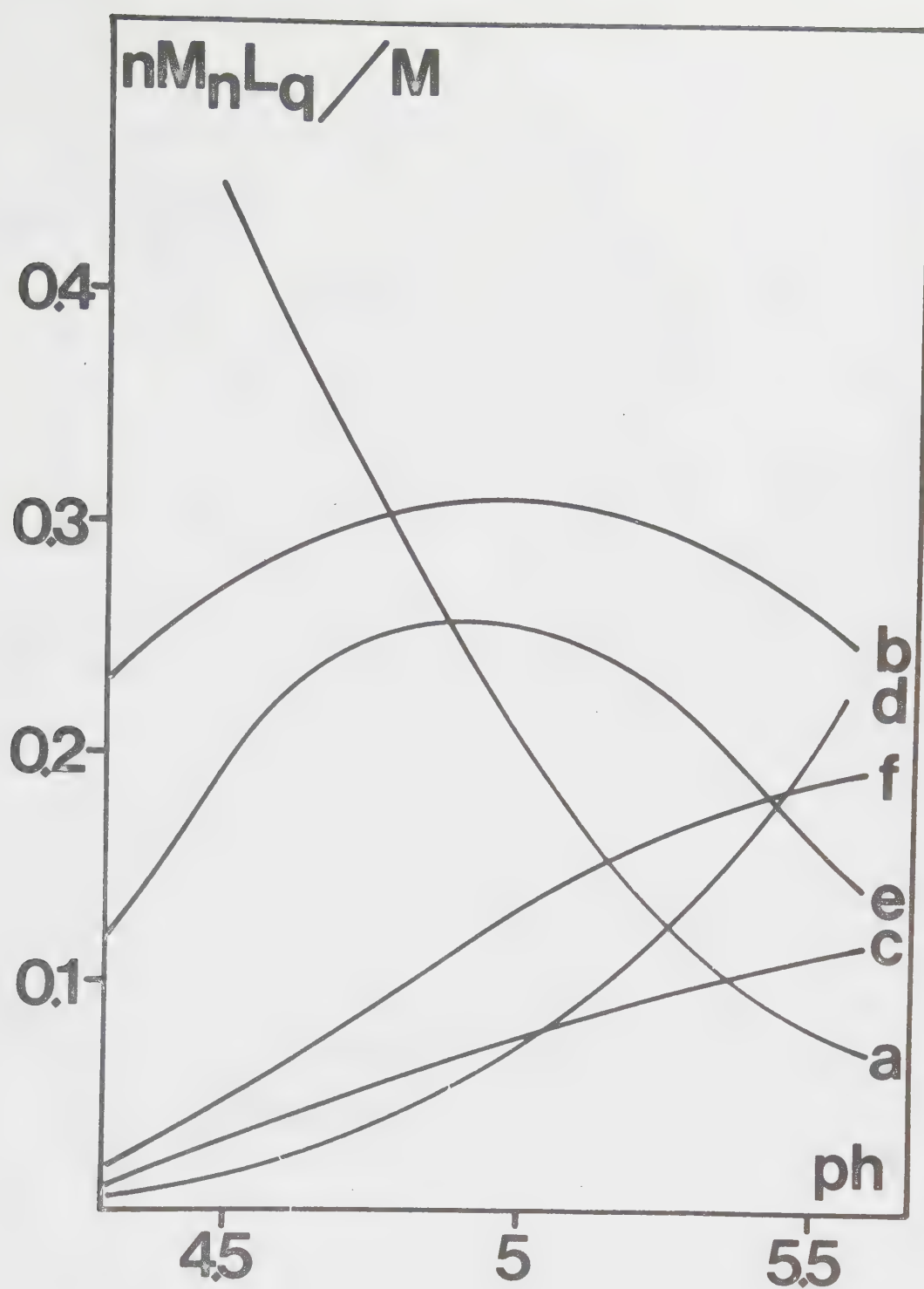


Fig.12-Concentrations relatives nM_nL_q/M des espèces M_nL_q et du métal libre m , en fonction du ph , pour le système Cd-acide malonique ($M=O, 97.10^{-2}$)

a : m/M	d : $M(L_{12})_3/M$
b : ML_{12}/M	e : $2 M_2(L_{12})_2/M$
c : $M(L_{12})_2/M$	f : $2 M_2(L_{12})_3/M$

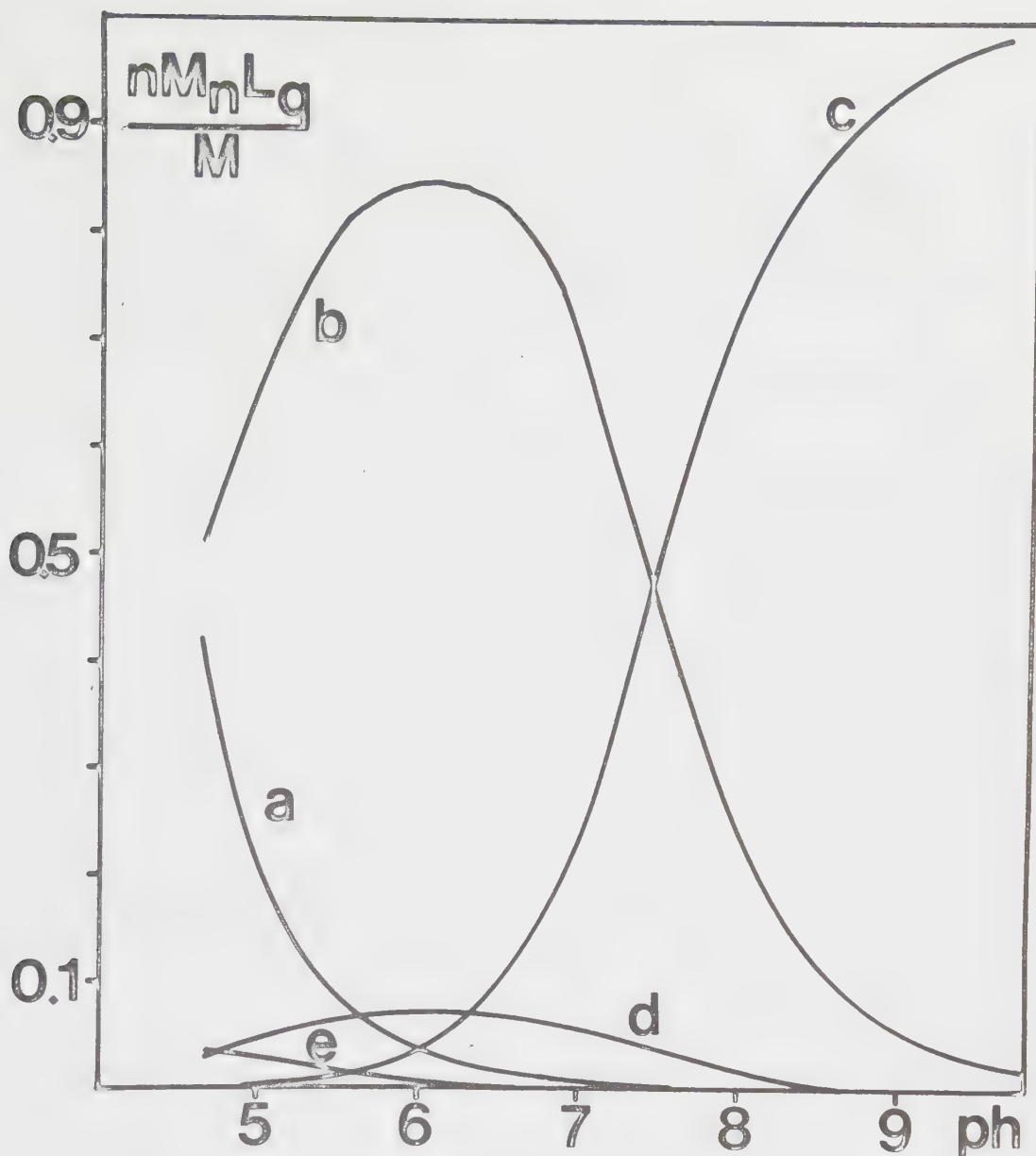


Fig. 13—Concentrations relatives $nM_n L_q / M$ des espèces $M_n L_q$, et du métal libre m , en fonction du ph , pour le système Cd-acide thiomalique ($M = 0,5 \cdot 10^{-3}$).

a : m/M

b : ML_{13}/M

c : $M(L_{13})_2/M$

d : $2 M_2(L_{13})_2/M$

e : $3 M_3(L_{13})_2/M$

ce des constantes, et des constantes elles-mêmes, montrent que l'accord entre l'expérience et la théorie est satisfaisant lorsque les données utilisées sont les données expérimentales (ph,x).

- L'utilisation des données semi-expérimentales pl_{1z} et Y, ne peut se faire qu'avec pondération. Par conséquent, une estimation de l'erreur de l_{1z} et Y, a priori est nécessaire. (Nous montrons , à titre d'exemple, l'importance de l'erreur dl_{1z} et dY dans le cas des systèmes malonique et thiomalique : Tableaux VII et VIII).

1 - SYSTEME DE L'ACIDE LACTIQUE.

La concordance des résultats obtenus quel que soit le réseau $ph = f(x, M, L)$ ou $Y = f(pl_{1z}, M, L)$ de référence, indique que l'erreur faite sur les données "semi-expérimentales" dans le cas d'un mono-acide, est faible (Tableau X).

Le réseau $Y = f(pl_{1z}, M, L)$ de ce système, aux courbes régulières et confondues, montre bien que la transformation des données ph,x en pl_{1z} , Y correspondantes, se fait sans amplification de l'erreur expérimentale(fig.5).

La valeur très acceptable de l'écart-type s témoigne du bon accord de la théorie avec l'expérience.

D'après la variation des concentrations relatives des espèces, (fig.10), le complexe $[\text{Cd}(\text{Lact}^-)]^+$ est prépondérant.

- TABLEAU X -

Système Cd-acide lactique.

Hypothèse : $\text{M}(\text{L}_{11})$, $\text{M}(\text{L}_{11})_2$ avec $\text{L}_{11} = (\text{Lact}^-)$.

Constantes	Valeurs obtenues à partir des données ph et x sans pondération	Valeurs obtenues à partir des données Y et l_{1z} sans pondération
K_{11}	$37,17 \pm 0,19$	$34,83 \pm 0,80$
K_{12}^*	$284,82 \pm 5,09$	$285,02 \pm 1,00$
	$s = 2,74 \cdot 10^{-3}$	$s = 3,50 \cdot 10^{-3}$

2 - SYSTEME DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Dans l'hypothèse envisagée : $[\text{Cd}(\text{HTar}^-)]^+$ et $\text{Cd}(\text{Tar}^{2-})$ - avec nos notations ML_{11} et ML_{12} - il était difficile d'établir un programme de calcul pour déterminer les constantes de formation à partir simultanément de deux réseaux semi-expérimentaux :

$$Y = f(\text{pl}_{11}, \text{M}, \text{L}) \quad \text{et} \quad Y = f(\text{pl}_{12}, \text{M}, \text{L}).$$

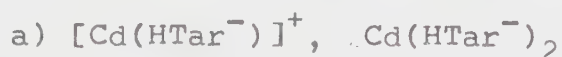
C'est pourquoi nous calculons ces constantes à partir des données expérimentales, uniquement. (Tableau XI).

D'après les variations des concentrations relatives des espèces en fonction du ph , (fig. 11), on voit que la forme ML_{11} décroît à partir de $\text{ph}=3$, alors que ML_{12} croît pour devenir prépondérante aux environs de $\text{ph}=5$.

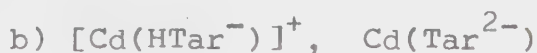
Ce résultat est en accord avec les considérations de MATSUDA et AYABE [70] sur la possibilité de présence des ions (HTar^-) et (Tar^{2-}) en fonction du ph .

L'augmentation de la stabilité apportée par la formation d'un chélate fait que les complexes de ce type sont plus probables que les complexes correspondants avec des ligands monodentates [71-72].

Ceci explique qu'entre deux hypothèses également plausibles, dans le cas du système tartrique :



hypothèse qui confirme cette fois les conclusions de MEITES [73], à savoir que c'est l'ion $(HTar^-)$ qui prédomine, même à $ph \sim 5$,



nous ayons retenu la deuxième hypothèse qui apporte, en plus, une meilleure valeur de l'écart-type et des intervalles de confiance des deux constantes K_{11}^{L11} et K_{11}^{L12} , et une répartition aléatoire du signe des écarts, contrairement à l'hypothèse a) - ce qui indiquerait une insuffisance du modèle adopté pour a). [22].

Mais cela demeure tout de même un choix encore à justifier par d'autres méthodes ...

- TABLEAU XI -

Système Cd-acide tartrique.

Hypothèse a) $M(L_{11})$, $M(L_{11})_2$ avec $L_{11}=(HTar^-)$

Constantes	Valeurs obtenues à partir des données ph,x sans pondération.
K_{11}	$9,53 \pm 1,62$
K_{12}^*	$72,32 \pm 4,41$
	$s = 8,44 \cdot 10^{-2}$

Hypothèse b) $M(L_{11})$, $M(L_{12})$ avec $L_{11}=(HTar^-)$
et $L_{12}=(Tar^{2-})$

Constantes	Valeurs obtenues à partir des données ph,x sans pondération.
$K_{11}^{L_{11}}$	$10,36 \pm 1,38$
$K_{11}^{L_{12}}$	$57,77 \pm 2,59$
	$s = 1,58 \cdot 10^{-2}$

3 - SYSTEME DE L'ACIDE MALONIQUE.

L'étude du réseau $Y = f(pI_{12}, M, L)$ du système Cd-acide malonique (fig.7) , et les résultats fournis par la détermination simultanée de deux constantes ont permis :

- d'envisager, de façon certaine, l'existence des complexes $Cd(Mal^{2-})$, $[Cd(Mal^{2-})_2]^{2-}$ et $[Cd(Mal^{2-})_3]^{4-}$, ce dernier étant en accord avec la coordinence maximum du cadmium, égale à 6,
- de donner comme "probables" les espèces polynucléaires $Cd_2(Mal^{2-})_2$, $[Cd_2(Mal^{2-})_3]^{2-}$ et $[Cd_2(Mal^{2-})_4]^{4-}$, bien que l'encombrement stérique dans ce dernier complexe soit assez important.

Nous avons résumé dans le tableau XII quelques résultats trouvés dans la "littérature". Les conditions et les méthodes de travail sont parfois différentes, mais les concentrations en métal et ligand sont à peu près celles que nous employons.

Nos résultats sont consignés dans le tableau XIII.

Les hypothèses a) et b) peuvent rendre compte du réseau expérimental de manière satisfaisante. L'introduction de paramètres supplémentaires (K^*_{22} et K^*_{24} , ou K^*_{22} et K^*_{23}) améliore l'écart-type s calculé dans l'hypothèse c). L'alternance des signes des écarts, dans cette dernière hypothèse n'est pas aléatoire, ce qui peut être dû à une insuffisance du modèle "mononucléaire".

Entre les deux hypothèses a) et b) , le choix est difficile. Toutefois, l'amélioration, apportée par b), des valeurs de l'écart-type et des intervalles de confiance des constantes, et certaines considérations, sur le plus ou moins bon accord des constantes des complexes mononucléaires avec la courbe de formation correspondante, ou d'ordre structural, font que l'hypothèse b) serait la plus probable.

Comme l'indique la fig.12, les espèces $[Cd_2(Mal^{2-})_2]$ et $[Cd_2(Mal^{2-})_3]^{2-}$ sont, dans le cas de l'hypothèse b) les plus avantageées, après $Cd(Mal^{2-})$. Ceci explique l'amélioration apportée à la valeur de l'écart-type trouvée dans l'hypothèse des mononucléaires, par l'introduction des formes polynucléaires.

- TABLEAU XII -

Système Cd-acide malonique.

Valeurs des différentes constantes de formation trouvées dans la littérature.

Ligand $L_{12} = (\text{Mal}^{2-})$		Force ionique	t°C	Technique expérimentale	Références bibliographiques
K_{11}	K^*_{12}				
324	3802	0,1	20	Potentiométrie	[12]
50		2,0	20	Polarographie	[13]
502		0,1	20	Potentiométrie	[14]
950		0,01	25	Conductibilité	[17]
77	708	1,01	20	Potentiométrie	[18]

- TABLEAU XIII -

Système Cd-acide malonique.

Hypothèse a) $\text{CdL}, \text{CdL}_2, \text{CdL}_3, \text{Cd}_2\text{L}_2, \text{Cd}_2\text{L}_4$ avec $\text{L} = (\text{Mal}^{2-})$.

Constantes	(*)	(**)
K_{11}	79 ± 18	121 ± 5
K^*_{12}	7056 ± 69	3610 ± 360
K^*_{13}	$[190 \pm 13] 10^3$	$[297 \pm 4] 10^3$
K^*_{22}	$[470 \pm 22] 10^4$	$[400 \pm 85] 10^4$
K^*_{24}	$[869 \pm 279] 10^6$	$[2916 \pm 2000] 10^6$
	$s^* = 6,5 \cdot 10^{-3}$	$s = 5,8 \cdot 10^{-2}$

Hypothèse b) $\text{CdL}, \text{CdL}_2, \text{CdL}_3, \text{Cd}_2\text{L}_2, \text{Cd}_2\text{L}_3$ avec $\text{L} = (\text{Mal}^{2-})$.

Constantes	(*)	(**)
K_{11}	141 ± 3	148 ± 5
K^*_{12}	3488 ± 325	2722 ± 688
K^*_{13}	$[306 \pm 2] 10^3$	$[314 \pm 5] 10^3$
K^*_{22}	$[264 \pm 10] 10^4$	$[222 \pm 100] 10^4$
K^*_{23}	$[141 \pm 16] 10^6$	$[161 \pm 100] 10^6$
	$s^* = 6,2 \cdot 10^{-3}$	$s = 5,7 \cdot 10^{-2}$

(*) Valeurs obtenues à partir des données ph, x , sans pondération.

(**) Valeurs obtenues à partir des données Y, l_{12} , avec pondération ($W_1 = 1/Y^2$).

(s^*, s) Ecart-type calculé sans, ou avec, pondération.

Hypothèse c) CdL , CdL_2 , CdL_3 avec $\text{L}=(\text{Mal})^{2-}$

Constantes	(*)	(**)
K_{11}	265 ± 1	282 ± 8
K_{12}^*	4300 ± 114	5250 ± 120
K_{13}^*	$[355 \pm 2]10^3$	$[402 \pm 10]10^3$
	$s^*=8,4 \cdot 10^{-3}$	$s=9,0 \cdot 10^{-2}$

4 - SYSTEME DE L'ACIDE THIOMALIQUE.

Comme pour l'acide malonique, les valeurs des constantes obtenues dans l'hypothèse des mononucléaires seuls sont comparées à celles de l'hypothèse où les formes polynucléaires sont envisagées. (cf. tableau XV).

(*) Valeurs obtenues à partir des données ph, x sans pondération.

(**) Valeurs obtenues à partir des données Y, l_{1Z} avec pondération. ($W_i = 1/Y^2$).

(s^*, s) Ecart-type calculé sans, ou avec, pondération.

Bien que les courbes moyennes du réseau semi-expérimental $Y = f(p_{13}, M, L)$ soient séparées, et présentent même une zone d'inversion (fig.8), il apparaît que la valeur de l'écart-type s est moins bonne lorsque l'on introduit les constantes K_{22}^* et K_{32}^* , correspondant respectivement aux espèces $[Cd_2(Thiom^{3-})_2]^{2-}$ et $[Cd_3(Thiom^{3-})_2]$. Cependant, l'intervalle de confiance des constantes K_{11} et K_{12}^* des espèces $[Cd(Thiom^{3-})]^-$ et $[Cd(Thiom^{3-})_2]^{4-}$ respectivement, est sensiblement amélioré par l'apport de ces nouveaux paramètres. Le modèle "mononucléaire" apparaît donc insuffisant.

Le calcul des constantes à partir des données ph, x , en utilisant la pondération $W_i = 1/x$ (Tableau XV b), montre que l'effet de la pondération sur les données expérimentales est négligeable, comme l'on pouvait s'y attendre, l'erreur commise sur ces données étant moins importante que celle commise sur les données semi-expérimentales.

- TABLEAU XV -

Système Cd-acide thiomalique.

Hypothèse a) CdL , CdL_2 , avec $\text{L} = (\text{Thiom}^{3-})$.

Constantes	(*)	(**)
K_{11}	$[2,53 \pm 0,70]10^8$	$[2,75 \pm 0,25]10^8$
K^*_{12}	$[5,20 \pm 2,02]10^{13}$	$[5,40 \pm 2,18]10^{13}$
	$s^* = 1,8 \cdot 10^{-2}$	$s = 6,7 \cdot 10^{-2}$

Hypothèse b) CdL , CdL_2 , Cd_2L_2 , Cd_2L_2 , Cd_3L_2
avec $\text{L} = (\text{Thiom}^{3-})$.

Constantes	(*)	(**)	(***)
K_{11}	$[2,66 \pm 0,15]10^8$	$[2,85 \pm 0,15]10^8$	$[2,58 \pm 0,37]10^8$
K^*_{12}	$[6,44 \pm 0,50]10^{13}$	$[5,70 \pm 1,05]10^{13}$	$[6,39 \pm 0,45]10^{13}$
K^*_{22}	$[3,58 \pm 2,31]10^{19}$	$[4,45 \pm 3,01]10^{18}$	$[3,84 \pm 2,60]10^{19}$
K^*_{32}	$[7,03 \pm 3,21]10^{23}$	$[9,10 \pm 4,06]10^{22}$	$[6,73 \pm 2,91]10^{23}$
	$s^* = 2,6 \cdot 10^{-2}$	$s = 6,8 \cdot 10^{-2}$	$s = 2,5 \cdot 10^{-2}$

(*), (**), (s*), (s) voir note du tableau XIII.

(***) valeurs calculées à partir des données ph, x avec pondération ($W_i = 1/x$).

Les variations des concentrations relatives des espèces en fonction du ph (fig.13), indiquent que l'espèce $[\text{Cd}(\text{Thiom}^{3-})]^-$, prépondérante à $\text{ph} \sim 6$, décroît lorsque le ph augmente alors que $[\text{Cd}(\text{Thiom}^{3-})_2]^{4-}$ devient l'espèce prédominante à partir de $\text{ph} \sim 7,5$.

Si l'une ou l'autre des formes mononucléaires est toujours largement prépondérante, les formes polynucléaires sont cependant significatives.

- C O N C L U S I O N S -

Au terme de cette étude sur les complexes du cadmium, nous pensons devoir dégager certains points essentiels :

1°) Les mesures expérimentales de $\text{ph}, x, \dots$, précises, sont dans la plupart des cas suffisantes pour déterminer les constantes de formation des complexes envisagés. Cependant, l'emploi d'une calculatrice électronique, ou même d'un ordinateur, s'avère nécessaire pour exploiter les résultats.

La technique potentiométrique apparaît ainsi un moyen efficace pour l'étude complète des complexes en solution, surtout lorsque, comme c'est le cas en phase homogène (cf. 3° partie), on dispose d'une donnée supplémentaire, que constitue la concentration du métal libre, grâce à une électrode réversible au métal en question.

Toutefois, bien que cette technique se suffise à elle-même, il est toujours souhaitable, surtout en milieu hétérogène (cf. 2° partie) de disposer de recoupements fournis par d'autres méthodes [74,75,76].

2°) Nous avons, ainsi obtenu, un certain nombre de résultats sur la formation des complexes du cadmium [cf. Tableaux pages 95, 98, 102, 103 et 105].

α). hydroxocomplexes.

L'étude potentiométrique des solutions de nitrate, chlorure et sulfate de cadmium, ainsi que l'analyse des précipités, permettent de confirmer que les sels basiques obtenus sont du type de FEITKNECHT, peu solubles, dont la composition varie lentement, et tend vers une limite avant de se transformer en hydroxyde, lorsque le milieu est fortement alcalin. D'autre part, nous avons montré que l'anion antagoniste ne participe pas à l'édification de l'hydroxocomplexe.

Avant la précipitation, les calculs effectués sur les réseaux montrent l'existence des espèces $(\text{CdOH})^+$, $(\text{Cd}_2\text{OH})^{3+}$ et $[\text{Cd}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, la forme $(\text{CdOH})^+$ étant prépondérante.

Ainsi, favorisé par l'alcalinisation, le degré de condensation de ces espèces solubles augmente jusqu'à précipitation de l'espèce isohydrique.

(β). hétérocomplexes.

Nous avons mis en évidence l'existence de complexes polynucléaires, à côté de formes mononucléaires, dans le cas des systèmes malonique et thiomalique. En général, peu de chercheurs envisagent l'existence de polynucléaires : les constantes de formation des espèces mononucléaires se trouvent alors entachées d'une erreur qui peut ne pas être négligeable, lorsque le "modèle" choisi est insuffisant. Dans l'étude que nous avons faite, plusieurs hypothèses ont été "testées" pour chaque système, entre lesquelles il est parfois difficile de choisir (cf. système malonique : hypothèses a), b) et c) pages 102-103) et système thiomalique hypothèses a) et b), page 105).

Partant d'une étude expérimentale potentiométrique, nous avons vu qu'il était possible d'introduire les variables secondaires "semi-expérimentales" que sont Y et I_{12} . Les réseaux $Y = f(pI_{12}, M, L)$ fournissent d'utiles renseignements sur la nature des espèces présentes en solution, mais nous avons choisi d'utiliser les données ph, x , plutôt que Y, I_{12} , pour calculer les constantes de formation, à moins de "pondérer" chaque valeur de Y et de I_{12} ce qui suppose

une évaluation préalable correcte de l'erreur commise sur les données "semi-expérimentales".

3°) Enfin, se pose le problème de la validité des résultats obtenus par le traitement mathématique. La convergence des méthodes mathématiques n'implique pas que la solution trouvée soit en accord avec la solution physique.

Afin de pouvoir juger la validité des résultats, il est fait appel, dans la méthode de calcul utilisée, à des informations de type statistique (*) (intervalles de confiance, matrice de corrélation des paramètres à chaque itération, tests statistiques sur les résidus, tracés de courbes....).

(*) Parmi les méthodes de recherche des paramètres basées sur les théories statistiques, on peut citer :
Méthode des moindres carrés [77,78,79], régression non linéaire pondérée [80,81], méthodes d'optimisation [82,83,84] avec principalement : la méthode de NEWTON [85,86], la méthode du gradient [87,88], la méthode de MARQUART [89].

Les estimations des paramètres sont données non pas avec une seule valeur, isolée, n'ayant aucune valeur intrinsèque, mais avec un domaine d'existence qui, seul, présente un réel sens physique. En même temps cela nous permet d'avoir une idée de la précision des valeurs.

Dans l'étude des différents modèles, il est supposé que la différence entre la valeur espérée et la valeur expérimentale est due uniquement aux erreurs expérimentales, supposées aléatoires. Une étude du caractère aléatoire des résidus est alors effectuée. Au cas où il n'en est pas ainsi, une critique du modèle s'impose.

Le choix entre deux hypothèses également valables est parfois difficile. On peut alors s'appuyer, pour trancher, sur des critères de structures des espèces, de stabilité thermodynamique.

N° d'ordre C.N.R.S. : A.O. 9969

" VU ET PERMIS D'IMPRIMER

MARSEILLE, le 20 Mai 1974

Le Président,

F.BOREL."

- B I B L I O G R A P H I E -

- 1 - D. KULLGREN, Thèses , 1904 , Z. phys. Chem., 1913, 85, 466.
- 2 - S. CHABEREK, R.C. COURTNEY et A.E. MARTELL, J.am. chem. Soc., 1952, 74, 5057.
- 3 - K.H. GAYER et R.M. HAAS, J. phys. Chem., 1960, 64, 1764.
- 4 - M. QUINTIN, C.R. 1935, 201, 1176.
- 5 - K.H. GAYER et L. WOONTNER, J. phys. Chem., 1957, 61, 364.
- 6 - P.E. LAKE et J.M. GOODINGS, Can.J. Chem., 1958, 36, 1089.
- 7 - D.E. RYAN, DEAN et R.M. CASSIDY, Can.J.Chem., 1965, 43, 999.
- 8 - J. BYE, Bull. Soc. chim., 1947, 198.
- 9 - W. FEITKNECHT et E. GERBER, Helv. chim. Acta, 1947, 28, 1454.
- 10 - M. QUINTIN, J. Chim. phys., 1947, 44, 284.
- 11 - H. SCHOLDER et R. STANFENBIEHL, Z. inorg. Chem., 1941, 247, 259.
- 12 - E. CAMPI, Ann. Chim. appl., 1963, 53, 96.
- 13 - G. D'AMORE, G. SERGI, Ann. Chim. ital., 1964, 54, 327.
- 14 - E. FERREL, J.-H. RIDGIOM, H.L. RILEY, J. chem., Soc., 1934, p. 1440.
- 15 - I.N. GAUR, M.N. PALRECHA, J. polarog. Soc., 1968, 14, 31.

- 16 - R.W. MONEY, C.N. DAVIES, Trans. Faraday Soc. 1932, 28, 609.
- 17 - H.L. RILEY, N.I. FISHER, J. Chem. Soc., 1929, p.2006.
- 18 - G.SCHWARZENBACH, I.SZILARD, Helv. chim. Acta., 1962, 45, 1222.
- 19 - B. HURNIK, Symp. Theory Struct. Complex. Comp-Wroclaw, Poland 1963.
- 20 - E.VERDIER et A. TEROL, J. Chim. phys., 1970, 67,61.
- 21 - S.C. SINHA et H.L. NIGAM, Ind.J. Chem., 1967, 3,117.
- 22 - R.ROMANETTI, Thèse d'Etat, Marseille 1973.
- 23 - R. ROMANETTI, G. ANTONETTI, J. GALEA, G.FERRONI, J. Chim. phys., 1973, 70, 1709.
- 24 - G. BERTHON, C.LUCA, Chim. anal., 1970, 52, 391.
- 25 - Y. COUTURIER, C.PETITFAUX, Bull. Soc. chim., 1973, p.439.
- 26 - E.DAZZI, M.T. FALQUI, Gazzetta Chim. ital., 1971, 101, 935.
- 27 - D.D.PERRIN; I.G. SAYCE, J. chem. Soc. (A), 1967,p.82.
- 28 - G. SCHORSCH, Bull. Soc. chim., 1965, 4, 985.
- 29 - G.CARPENI, J.HALADJIAN, S.POIZE, J. Chim. phys., 1964, 61, 733.
- 30 - F.KERTESZ, Thèse , Faculté des Sci. Paris, 1938.
- 31 - G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique. Edt. Masson, Paris, 1966, p.201.
- 32 - D.J.G. YVES, G.I. JANZ, Reference electrodes. Theory and Practice.Academic Press.New-York, 1961.

- 33 - G.SCHWARZENBACH, traduction anglaise, Hirving, Complexometric titrations. Methuen, London, 1957.
- 34 - H. FLASCHKA, EDTA titrations and introduction to the theory and practice. Pergamon Press, 1959.
- 35 - G. CARPÉNI, G.DOUBLE, G.FERRONI, C.ROQUE, P.ASENSI, G. NGO NGOC, C.I.T.C.E. 19^e réunion 22-27 Sept. 1968, Detroit, Comm.181.
- 36 - - id - , Electrochim. Acta, 1969, 14, 587.
- 37 - G.CARPÉNI, E.BOITARD, R.PILARD, S.POIZE et N.SABIANI, J. Chim. phys., 1972, 10, 1445.
- 38 - G.FERRONI, J.GALEA, P.ASENSI et G.ANTONETTI, Electrochim. Acta, 1973, 18, 525-529.
- 39 - G.ANTONETTI, Thèse 3ème Cycle, Marseille, 1972.
- 40 - E.LANZA, Thèse d'Etat, Marseille, 1969.
- 41 - W. FEITKNECHT et R.REINMANN, Helv. chim. Acta, 1951, 84, 2255.
- 42 - J. BYE, Bull. Soc. chim. Fr., 1952, 1075; *ibid.*, 1953, 390.
- 43 - L.G. SILLEN, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 299; *ibid.*, 1961, 15, 1981.
- 44 - J. LEFEBVRE, J. Chim. phys., 1957, 54, 553.
- 45 - A. MARTENS, Thèses, Marseille, 1964.
- 46 - J.P. SCHWING, J. Chim. phys., 1964, 508.

- 47 - G. CARPÉNI,
a) Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, 505.
b) Annales Fac. Sci., Marseille, 1960.
c) Can. J. Chem., 1968, 46, 1787.
d) J. Chim. phys. 1969, 66, 327.
- 48 - G. CARPÉNI, Société Internationale d'étude des
interactions soluté/soluté/solvant. Réunion de
Marseille, Sept. 1972.
- 49 - P. BIANCO, M. ASSO, J. HALADJIAN, Bull. Soc. chim.,
1971, 3945.
- 50 - A.E. MARTELL, Coordination Chemistry, Vol. 1, Van
Nostrand Reinhold Company, New-York, 1971.
- 51 - H.J. EMELEUS, A.G. SHARPE, Advances in Inorganic
Chemistry and Radiochemistry, vol.1, Academic Press INC.
N-Y 1959.
- 52 - L.G. SILLEN, Quart. Revs. 1959, 13, 146.
- 53 - G. BIEDERMANN et L. CIAVATTA, Acta chem. Scand., 1962,
16, 2221.
- 54 - R. ROMANETTI, G. FERRONI, J. GALEA, Revue Chim. min.,
1972, 9, 483.
- 55 - Handbook of Chemistry and Physics, 44th edition,
1962-63.
- 56 - A. ALBERT and E.P. SERJEANT, Ionization constants of
Acids and Bases. Methuen and Co Ltd, 1962 (p.134).

- 57 - C.JEFFREY and E.VOGEL, J. chem. Soc., 1935,21.
- 58 - E.BOITARD, G.CARPENI, R.PILARD, C.ROUSSET, J. Chim. phys., 1971, 68, 41.
- 59 - P.SOUCRAY et J. LEFEBVRE. Equilibres et Réactivité des complexes en solution (1ère édit.) Masson et Cie, Paris, 1969.
- 60 - J. BJERRUM, Metalamine formation in aqueous solution. Hasse and Son, Copenhagen, 1957,p.123.
- 61 - J. BJERRUM, Kgl. danske Videnskab.Selskab, Nat, Fys. Medd., 1934, 12,1.
- 62 - N. BJERRUM, Kgl. danske Videnskab Selskab Skifter, 1915, 12,7.
- 63 - J.P. SCHARFF, Thèse d'état, Lyon, 1968.
- 64 - G.BIDERMANN, L.G. SILLEN, Acta chem. Scand., 1956, 10,1011.
- 65 - N.INGRI, L.G. SILLEN, Acta chem. Scand., 1962, 16, 159.
- 66 - H.IRVING, F.J.C. ROSSOTTI, J. chem. Soc., 1953, p. 3397.
- 67 - J. LEFEBVRE, C.R. Acad. Sci., 1955, 241, 1037.
- 68 - W.E. WENTWORTH, J. chem. Education, 1965, 42, 97.
- 69 - G. CARPENI, E.BOITARD, R.PILARD, S.POIZE, J. Chim. phys., 1973, 70, 850.
- 70 - V.H.MATSUDA et Y. AYABE, Z.Elektrochem., 1962, 66(6), 469.

- 71 - F.A. COTTON and F.E. HARRIS, J. phys. Chem., 1955, 59, 1203.
- 72 - G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta, 1952, 35, 2344.
- 73 - L. MEITES, J. amer.chem.Soc., 1949, 71, 3629.
- 74 - J.H. JOUPE and D.S. MARTIN, J. am. chem. Soc., 1952, 74, 2052.
- 75 - I. LEDEN, Svensk. Tidskr. 1952, 64, 249; *ibid.* 1953, 65, 88.
- 76 - H. ZÜST, O. GÜBELI and G.SCHWARZENBACH, Chimia (Switz), 1958,12,84.
- 77 - P.BUSINGER and G.H. GOLUB. Num.Math 7, 269-276,1965.
- 78 - W.E. DEMMING, The application of least squares. London, Edinburgh and Dublin Phil. Mag.11, Series 7, 1930.
- 79 - K.LEVENBERG, Q.appl. Math., 2,164-168, 1944.
- 80 - J.ABADIE. Non linear Programming, Amsterdam : North Holland.Publishing Compagny, 1967.
- 81 - J.G.P. BARNES. Comput.J.8, 66-72,1965.
- 82 - M.J. BOX. Comput. J. 9, 67-77,1966.
- 83 - J.CEA, Optimisation. Theorie et algorithmes. Dunod 1971.
- 84 - R.FLETCHER, Optimization- Academic Press, 1969.
- 85 - C.G. BROYDEN. Maths Comput.21, 368-381, 1967.
- 86 - P.E.GILL and W.MURRAY. Nath. Phys. Lab. Math.97 1971.

- 87 - Y. BARD. Siam Num. Anal. 7, 157-186, 1970.
- 88 - R.FLETCHER and C.M. REEVES - Function minimization
by conjugate gradients. Comput.J. 7, 149-154, 1964.
- 89 - D.W. MARQUARDT , Siam J. 11, 431-441, 1963.

